

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. September 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/075389 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01M 8/10,
C08J 5/22

[TR/DE]; Südring 387, 55128 Mainz (DE). KIEFER, Joachim [DE/DE]; Goethestrasse 34a, 65510 Idstein (DE). CHRIST, Gunter [DE/DE]; Falkenweg 3, 65510 Wallrabenstein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02398

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. März 2003 (04.03.2003)

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Industriepark Höchst, 65926 Frankfurt (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, CN, JP, KR, MX, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
102 13 540.1 6. März 2002 (06.03.2002) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CELANESE VENTURES GMBH [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): UENSAL, Oemer

(54) Title: MIXTURE COMPRISING PHOSPHONIC ACID CONTAINING VINYL, POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANES COMPRISING POLYVINYLPHOSPHONIC ACID AND THE USE THEREOF IN FUEL CELLS

(54) Bezeichnung: MISCHUNGEN UMFASSEND VINYLHALTIGE PHOSPHONSÄURE, POLYMERELEKTROLYTMEMBRANEN UMFASSEND POLYVINYLPHOSPHONSÄURE UND DEREN ANWENDUNG IN BRENNSTOFFZELLEN

(57) Abstract: The invention relates to a proton conducting polymer membrane based on polyvinylphosphonic acid obtained by means of a method comprising the following steps: A) mixing a polymer with phosphonic acid containing vinyl, B) forming a flat structure by using the inventive mixture from step A) on a support, C) polymerisation of the vinylphosphonic acid present in the flat structure according to step B). The inventive membrane can be used in a variety of ways on account of the excellent chemical and thermal properties thereof and is particularly suitable for use as a polymer-electrolyte-membrane (PEM) in PEM-fuel cells.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Protonenleitende Polymerelektrolytmembran auf Basis von Polyvinylphosphonsäure erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte: A) Mischen eines Polymeren mit Vinylhaltiger Phosphonsäure, B) Bildung eines flächigen Gebildes unter Verwendung der Mischung gemäss Schritt A) auf einem Träger, C) Polymerisation der in dem flächigen Gebilde gemäss Schritt B) vorhandenen Vinylphosphonsäure. Eine erfindungsgemässe Membran kann aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und eignet sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen.

WO 03/075389 A1

Beschreibung

Mischungen umfassend Vinylhaltige Phosphonsäure, Polymerelektrolytmembranen umfassend Polyvinylphosphonsäure und deren Anwendung in Brennstoffzellen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Mischung umfassend Vinylphosphonsäuremonomeren und eine protonenleitende Polymerelektrolytmembran, auf Basis von Polyvinylphosphonsäure, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignet.

Eine Brennstoffzelle enthält üblicherweise einen Elektrolyten und zwei durch den Elektrolyten getrennte Elektroden. Im Fall einer Brennstoffzelle wird einer der beiden Elektroden ein Brennstoff, wie Wasserstoffgas oder ein Methanol-Wasser-Gemisch, und der anderen Elektrode ein Oxidationsmittel, wie Sauerstoffgas oder Luft, zugeführt und dadurch chemische Energie aus der Brennstoffoxidation direkt in elektrische Energie umgewandelt. Bei der Oxidationsreaktion werden Protonen und Elektronen gebildet.

Der Elektrolyt ist für Wasserstoffionen, d.h. Protonen, aber nicht für reaktive Brennstoffe wie das Wasserstoffgas oder Methanol und das Sauerstoffgas durchlässig.

Eine Brennstoffzelle weist in der Regel mehrere Einzelzellen sogenannte MEE's (Membran-Elektroden-Einheit) auf, die jeweils einen Elektrolyten und zwei durch den Elektrolyten getrennte Elektroden enthalten.

Als Elektrolyt für die Brennstoffzelle kommen Feststoffe wie Polymerelektrolytmembranen oder Flüssigkeiten wie Phosphorsäure zur Anwendung. In jüngster Zeit haben Polymerelektrolytmembranen als Elektrolyte für Brennstoffzellen Aufmerksamkeit erregt. Prinzipiell kann man zwischen 2 Kategorien von Polymermembranen unterscheiden.

Zu der ersten Kategorie gehören Kationenaustauschermembranen bestehend aus einem Polymergerüst, welches kovalent gebunden Säuregruppen, bevorzugt Sulfonsäuregruppen enthält. Die Sulfonsäuregruppe geht unter Abgabe eines Wasserstoffions in ein Anion über und leitet daher Protonen. Die Beweglichkeit des Protons und damit die Protonenleitfähigkeit ist dabei direkt an den Wassergehalt

verknüpft. Durch die sehr gute Mischbarkeit von Methanol und Wasser weisen solche Kationenaustauschermembranen eine hohe Methanolpermeabilität auf und sind deshalb für Anwendungen in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle ungeeignet. Trocknet die Membran, z.B. in Folge hoher Temperatur, aus, so nimmt die
5 Leitfähigkeit der Membran und folglich die Leistung der Brennstoffzelle drastisch ab. Die Betriebstemperaturen von Brennstoffzellen enthaltend solche Kationenaustauschermembranen ist somit auf die Siedetemperatur des Wassers beschränkt. Die Befeuchtung der Brennstoffe stellt eine grosse technische Herausforderung für den Einsatz von Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen
10 (PEMBZ) dar, bei denen konventielle, sulfonierte Membranen wie z.B. Nafion verwendet werden.

So verwendet man als Materialien für Polymerelektrolytmembranen beispielsweise Perfluorsulfonsäurepolymere. Das Perfluorsulfonsäurepolymer (wie z.B. Nafion)
15 weist im allgemeinen ein Perfluorkohlenwasserstoffgerüst auf, wie ein Copolymer aus Tetrafluorethylen und Trifluorvinyl, und eine daran gebundene Seitenkette mit einer Sulfonsäuregruppe, wie eine Seitenkette mit einer an eine Perfluoralkylengruppe gebundenen Sulfonsäuregruppe.

Bei den Kationenaustauschermembranen handelt es sich vorzugsweise um
20 organische Polymere mit kovalent gebundenen Säuregruppen, insbesondere Sulfonsäure. Verfahren zur Sulfonierung von Polymeren sind in F. Kucera et. al. Polymer Engineering and Science 1988, Vol. 38, No 5, 783-792 beschrieben.

Im Folgenden sind die wichtigsten Typen von Kationenaustauschmembranen
25 aufgeführt die zum Einsatz in Brennstoffzellen kommerzielle Bedeutung erlangt haben.

Der wichtigste Vertreter ist das Perfluorosulfonsäurepolymer Nafion® (US 3692569). Dieses Polymer kann wie in US 4453991 beschrieben in Lösung gebracht und dann
30 als Ionomer eingesetzt werden. Kationenaustauschermembranen werden auch erhalten durch Füllen eines porösen Trägermaterials mit einem solchen Ionomer. Als Trägermaterial wird dabei expandiertes Teflon bevorzugt (US 5635041).

Eine weitere perfluorinierte Kationenaustauschermembran kann wie in US 5422411 beschrieben durch Copolymerisation aus Trifluorostyrol und sulfonylmodifiziertem
35 Trifluorostyrol hergestellt werden. Kompositmembranen bestehend aus einem porösen Trägermaterial, insbesondere expandiertes Teflon, gefüllt mit Ionomen bestehend aus solchen sulfonylmodifizierten Trifluorostyrol-Copolymeren sind in US 5834523 beschrieben.

US6110616 beschreibt Copolymere aus Butadien und Styrol und deren anschließende Sulfonierung zur Herstellung von Kationenaustauschermembranen für Brennstoffzellen.

5 Eine weitere Klasse von teilfluorierten Kationenaustauschermembranen kann durch Strahlenpfropfen und nachfolgende Sulfonierung hergestellt werden. Dabei wird, wie in EP667983 oder DE19844645 beschrieben, an einem zuvor bestrahlten Polymerfilm eine Pfropfungsreaktion vorzugsweise mit Styrol durchgeführt. In einer nachfolgenden Sulfonierungsreaktion erfolgt dann die Sulfonierung der Seitenketten.
10 Gleichzeitig mit der Pfropfung kann auch eine Vernetzung durchgeführt und somit die mechanischen Eigenschaften verändert werden.

Neben obigen Membranen wurde eine weitere Klasse nichtfluorierter Membranen durch Sulfonierung von hochtemperaturstabilen Thermoplasten entwickelt. So sind Membranen aus sulfonierten Polyetherketonen (DE4219077, EP96/01177),
15 sulfoniertem Polysulfon (J. Membr. Sci. 83 (1993) p.211) oder sulfoniertem Polyphenylensulfid (DE19527435) bekannt.

Ionomere hergestellt aus sulfonierten Polyetherketonen sind in WO 00/15691 beschrieben.

20 Desweiteren sind Säure-Base-Blendmembranen bekannt, die wie in DE19817374 oder WO 01/18894 beschrieben durch Mischungen von sulfonierten Polymeren und basischen Polymeren hergestellt werden.

Zur weiteren Verbesserung der Membraneigenschaften kann eine aus dem Stand
25 der Technik bekannte Kationenaustauschermembran mit einem hochtemperaturstabilen Polymer gemischt werden. Die Herstellung und Eigenschaften von Kationenaustauschermembranen bestehend aus Blends aus sulfoniertem PEK und a) Polysulfonen (DE4422158), b) aromatischen Polyamiden (42445264) oder c) Polybenzimidazol (DE19851498) sind beschrieben.

30 Nachteil all dieser Kationenaustauschermembranen ist die Tatsache, dass die Membran befeuchtet werden muss, die Betriebstemperatur auf 100°C beschränkt ist, und die Membranen eine hohe Methanolpermeabilität aufweisen. Ursache für diese Nachteile ist der Leitfähigkeitsmechanismus der Membran, bei der der Transport der
35 Protonen an den Transport des Wassermoleküls gekoppelt ist. Dies bezeichnet man als „Vehicle-Mechanismus“ (K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641).

Als zweite Kategorie sind Polymerelektrolytmembranen mit Komplexen aus basischen Polymeren und starken Säuren entwickelt worden. So beschreibt

WO96/13872 und die korrespondierende US-PS 5,525,436 ein Verfahren zur Herstellung einer protonenleitenden Polymerelektrolytmembranen, bei dem ein basisches Polymer, wie Polybenzimidazol, mit einer starken Säure, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure usw., behandelt wird.

In *J. Electrochem. Soc.*, Band 142, Nr. 7, 1995, S. L121-L123 wird die Dotierung eines Polybenzimidazols in Phosphorsäure beschrieben.

Bei den im Stand der Technik bekannten basischen Polymermembranen wird die -
zum Erzielen der erforderlichen Protonenleitfähigkeit – eingesetzte Mineralsäure
(meist konzentrierte Phosphorsäure) entweder nach der Formgebung eingesetzt
oder alternativ dazu die basische Polymermembran direkt aus Polyphosphorsäure
wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10117686.4, Nr. 10144815.5 und Nr.
10117687.2 hergestellt. Das Polymer dient dabei als Träger für den Elektrolyten
bestehend aus der hochkonzentrierten Phosphorsäure, respektive
Polyphosphorsäure. Die Polymermembran erfüllt dabei weitere wesentliche
Funktionen insbesondere muss sie eine hohe mechanische Stabilität aufweisen und
als Separator für die beiden eingangs genannten Brennstoffe dienen.

Wesentliche Vorteile einer solchen Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure dotierten
Membran ist die Tatsache, dass eine Brennstoffzelle, bei der eine derartige
Polymerelektrolytmembran eingesetzt wird, bei Temperaturen oberhalb 100°C ohne
eine sonst notwendige Befeuchtung der Brennstoffe betrieben werden kann. Dies
liegt in der Eigenschaft der Phosphorsäure begründet die Protonen ohne
zusätzliches Wasser mittels des sog. Grotthus Mechanismus transportieren zu
können (K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641).

Durch die Möglichkeit des Betriebes bei Temperaturen oberhalb 100°C ergeben sich
weitere Vorteile für das Brennstoffzellensystem. Zum Einen wird die Empfindlichkeit
des Pt-Katalysators gegenüber Gasverunreinigungen, insbesondere CO, stark
verringert. CO entsteht als Nebenprodukt bei der Reformierung des
wasserstoffreichen Gases aus Kohlenstoffhaltigen Verbindungen, wie z.B. Erdgas,
Methanol oder Benzin oder auch als Zwischenprodukt bei der direkten Oxidation von
Methanol. Typischerweise muss der CO-Gehalt des Brennstoffes bei Temperaturen
<100°C kleiner als 100 ppm sein. Bei Temperaturen im Bereich 150-200°C können
jedoch auch 10000 ppm CO oder mehr toleriert werden (N. J. Bjerrum et. al. Journal
of Applied Electrochemistry, 2001,31, 773-779). Dies führt zu wesentlichen
Vereinfachungen des vorgeschalteten Reformierungsprozesses und somit zu
Kostensenkungen des gesamten Brennstoffzellensystems.

Ein grosser Vorteil von Brennstoffzellen ist die Tatsache, dass bei der elektrochemischen Reaktion die Energie des Brennstoffes direkt in elektrische Energie und Wärme umgewandelt wird. Als Reaktionsprodukt entsteht dabei an der Kathode Wasser. Als Nebenprodukt bei der elektrochemischen Reaktion entsteht also Wärme. Für Anwendungen bei denen nur der Strom zum Antrieb von Elektromotoren genutzt wird, wie z.B. für Automobilanwendungen, oder als vielfältiger Ersatz von Batteriesystemen muss die Wärme abgeführt werden, um ein Überhitzen des Systems zu vermeiden. Für die Kühlung werden dann zusätzliche, Energie verbrauchende Geräte notwendig, die den elektrischen Gesamtwirkungsgrad der Brennstoffzelle weiter verringern. Für stationäre Anwendungen wie zur zentralen oder dezentralen Erzeugung von Strom und Wärme lässt sich die Wärme effizient durch vorhandene Technologien wie z.B. Wärmetauscher nutzen. Zur Steigerung der Effizienz werden dabei hohe Temperaturen angestrebt. Liegt die Betriebstemperatur oberhalb 100°C und ist die Temperaturdifferenz zwischen der Umgebungstemperatur und der Betriebstemperatur groß, so wird es möglich das Brennstoffzellensystem effizienter zu kühlen beziehungsweise kleine Kühlflächen zu verwenden und auf zusätzliche Geräte zu verzichten im Vergleich zu Brennstoffzellen, die aufgrund der Membranbefeuchtung bei unter 100°C betrieben werden müssen.

Neben diesen Vorteilen weist ein solches Brennstoffzellensystem einen entscheidenden Nachteil auf. So liegt Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure als Elektrolyt vor, die durch ionische Wechselwirkungen nicht permanent an das basische Polymer gebunden ist und durch Wasser ausgewaschen werden kann. Wasser wird wie oben beschrieben bei der elektrochemischen Reaktion an der Kathode gebildet. Liegt die Betriebstemperatur oberhalb 100°C so wird das Wasser zum Grossteil als Dampf durch die Gasdiffusionselektrode abgeführt und der Säureverlust ist sehr gering. Fällt die Betriebstemperatur jedoch unter 100°C, z.B. beim An- und Abfahren der Zelle oder in Teillastbetrieb wenn eine hohe Stromausbeute angestrebt wird, so kondensiert das gebildete Wasser und kann zu einem verstärkten Auswaschen des Elektrolyten, hochkonzentrierte Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure, führen. Dies kann bei der vorstehend beschriebenen Fahrweise der Brennstoffzelle zu einem stetigen Verlust der Leitfähigkeit und Zellleistung führen, welche die Lebensdauer der Brennstoffzelle vermindern kann.

Weiterhin können die bekannten mit Phosphorsäure dotierten Membranen nicht in der sogenannten Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMBZ) eingesetzt werden. Derartige Zellen sind jedoch von besonderem Interesse, da ein Methanol-Wasser-Gemisch als Brennstoff eingesetzt wird. Wird eine bekannte Membran auf Basis von

Phosphorsäure verwendet, so versagt die Brennstoffzelle nach einer recht kurzen Zeit.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine neuartige
5 Polymerelektrolytmembran bereitzustellen, bei der ein Auswaschen des Elektrolyten verhindert wird. Insbesondere soll so die Betriebstemperatur von $<0^{\circ}\text{C}$ bis auf 200°C ausgeweitet werden können und das System keine Befeuchtung benötigen. Eine Brennstoffzelle enthaltend eine erfindungsgemäße Polymerelektrolytmembran soll sich eignen für reinen Wasserstoff sowie für zahlreiche kohlenstoffhaltige Brennstoffe
10 insbesondere Erdgas, Benzin, Methanol und Biomasse. Hierbei sollte die Membran eine möglichst hohe Aktivität der Brennstoffe ermöglichen. Insbesondere die Methanoloxidation sollte gegenüber bekannten Membranen besonders hoch sein.

Des weiteren soll eine erfindungsgemäße Membran kostengünstig und einfach
15 hergestellt werden können. Darüber hinaus war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung Polymerelektrolytmembranen zu schaffen, die eine hohe Leistungsfähigkeit, insbesondere eine hohe Leitfähigkeit über einen weiten Temperaturbereich zeigen. Hierbei sollte die Leitfähigkeit, insbesondere bei hohen Temperaturen ohne eine zusätzliche Befeuchtung erzielt werden.

Des weiteren sollte eine Polymerelektrolytmembran geschaffen werden, die eine
20 hohe mechanische Stabilität, beispielsweise einen hohen E-Modul, eine hohe Reißfestigkeit, ein geringes Kriechen und eine hohe Bruchzähigkeit aufweist.

Darüber hinaus war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Membran zur
25 Verfügung zu stellen, die auch im Betrieb eine geringe Durchlässigkeit gegen die verschiedensten Brennstoffe, wie beispielsweise Wasserstoff oder Methanol aufweist, wobei diese Membran auch eine geringe Sauerstoffpermeabilität zeigen sollte.

Gelöst werden diese Aufgaben durch die Herstellung einer Mischung umfassend
30 Vinylhaltige Phosphonsäure und ein Polymerelektrolytmembran erhältlich aus dieser Mischung und einem weiteren Polymer. Bedingt durch die hohe Konzentration an Polyvinylphosphonsäure, seine hohe Kettenflexibilität und die hohe Säurestärke der Polyvinylphosphonsäure beruht die Leitfähigkeit auf dem Grotthus-Mechanismus und
35 das System benötigt somit keine zusätzliche Befeuchtung. Die Polyvinylphosphonsäure, die durch reaktive Gruppen auch vernetzt werden kann, bildet mit dem hochtemperaturstabilen Polymeren ein interpenetrierendes Netzwerk. Daher wird die Auswaschung des Elektrolyten durch gebildetes Produktwasser oder

im Falle einer DMBZ durch den wässrigen Brennstoff deutlich vermindert. Eine erfindungsgemäße Polymerelektrolytmembran besitzt eine sehr geringe Methanolpermeabilität und eignet sich insbesondere für den Einsatz in einer DMBZ. Somit ist ein dauerhafter Betrieb einer Brennstoffzelle mit einer Vielzahl von Brennstoffen wie Wasserstoff, Erdgas, Benzin, Methanol oder Biomasse möglich. Hierbei ermöglichen die Membranen eine besonders hohe Aktivität dieser Brennstoffe. Bedingt durch die hohen Temperaturen kann die Methanoloxidation hierbei mit hoher Aktivität erfolgen. In einer besonderen Ausführungsform eignen sich diese Membranen für den Betrieb in einer sogenannten dampfförmigen DMBZ, insbesondere bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 200°C.

Durch die Möglichkeit des Betriebes bei Temperaturen oberhalb 100°C nimmt Empfindlichkeit des Pt-Katalysators gegenüber Gasverunreinigungen, insbesondere CO, stark ab. CO entsteht als Nebenprodukt bei der Reformierung des wasserstoffreichen Gases aus Kohlenstoffhaltigen Verbindungen, wie z.B. Erdgas, Methanol oder Benzin oder auch als Zwischenprodukt bei der direkten Oxidation von Methanol. Typischerweise kann der CO-Gehalt des Brennstoffes bei Temperaturen oberhalb 120°C größer als 5000 ppm sein, ohne dass die katalytische Wirkung des Pt-Katalysators drastisch reduziert wird. Bei Temperaturen im Bereich 150-200°C können jedoch auch 10000 ppm CO oder mehr toleriert werden (N. J. Bjerrum et. al. Journal of Applied Electrochemistry, 2001,31, 773-779). Dies führt zu wesentlichen Vereinfachungen des vorgeschalteten Reformierungsprozesses und somit zu Kostensenkungen des gesamten Brennstoffzellensystems.

Eine erfindungsgemäße Membran zeigt über einen großen Temperaturbereich eine hohe Leitfähigkeit, die auch ohne eine zusätzliche Befeuchtung erzielt wird. Des weiteren kann eine Brennstoffzelle, die mit einer erfindungsgemäßen Membran ausgestattet ist, auch bei tiefen Temperaturen, beispielsweise bei 80°C betrieben werden, ohne dass hierdurch die Lebensdauer der Brennstoffzelle sehr stark herabgesetzt wird.

Darüber hinaus zeigen Membranen der vorliegenden Erfindung eine hohe mechanische Stabilität, insbesondere einen hohen E-Modul, eine hohe Reißfestigkeit, ein geringes Kriechen und eine hohe Bruchzähigkeit. Des weiteren zeigen diese Membranen eine überraschend lange Lebensdauer.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine protonenleitende Polymerelektrolytmembran auf Basis von Polyvinylphosphonsäure erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen eines Polymeren mit Vinylhaltiger Phosphonsäure,
B) Bildung eines flächigen Gebildes unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger
C) Polymerisation der in dem flächigen Gebilde gemäß Schritt B) vorhandenen Vinylhaltigen Phosphonsäure.

Bei den in Schritt A) eingesetzten Polymeren handelt es sich um ein oder mehrere Polymere, die in der Vinylhaltigen Phosphonsäure eine Löslichkeit von mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 3 Gew.-%, aufweisen, wobei die Löslichkeit von der Temperatur abhängig ist. Die zur Bildung des flächigen Gebildes eingesetzte Mischung kann jedoch in einem weiten Temperaturbereich erhalten werden, so daß lediglich die geforderte Mindestlöslichkeit erzielt werden muss. Die untere Grenze der Temperatur ergibt sich aus dem Schmelzpunkt der in der Mischung enthaltenen Flüssigkeit, wobei die obere Temperaturgrenze im allgemeinen durch die Zersetzungstemperaturen der Polymere bzw. der Bestandteile der Mischung gegeben ist. Im allgemeinen erfolgt die Herstellung der Mischung in einem Temperaturbereich von 0°C bis 250°C, vorzugsweise 10°C bis 200°C. Darüber hinaus kann zum Lösen ein erhöhter Druck eingesetzt werden, wobei die Grenzen hierbei von den technischen Möglichkeiten gegeben werden. Besonders bevorzugt wird in Schritt A) ein Polymeres eingesetzt, welches eine Löslichkeit von mindestens 1 Gew.-% in Vinylhaltiger Phosphonsäure bei 160°C und 1 bar hat.

Zu den bevorzugten Polymeren gehören unter anderem Polyolefine, wie Poly(chloropren), Polyacetylen, Polyphenylen, Poly(p-xylylen), Polyarylmethylen, Polystyrol, Polymethylstyrol, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylether, Polyvinylamin, Poly(N-vinylacetamid), Polyvinylimidazol, Polyvinylcarbazol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polytetrafluorethylen, Polyhexafluorpropylen, Copolymere von PTFE mit Hexafluorpropylen, mit Perfluorpropylvinylether, mit Trifluoronitrosomethan, mit Carbalkoxy-perfluoralkoxyvinylether, Polychlortrifluorethylen, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, Polyacrolein, Polyacrylamid, Polyacrylnitril, Polycyanacrylate, Polymethacrylimid, Cycloolefinische Copolymere, insbesondere aus Norbornen; Polymere mit C-O-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polyacetal, Polyoxymethylen, Polyether, Polypropylenoxid, Polyepichlorhydrin, Polytetrahydrofuran, Polyphenylenoxid, Polyetherketon, Polyester, insbesondere Polyhydroxyessigsäure, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyhydroxybenzoat, Polyhydroxypropionsäure, Polypivalolacton, Polycaprolacton, Polymalonsäure, Polycarbonat;

Polymere C-S-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polysulfidether, Polyphenylensulfid, Polyethersulfon;
Polymere C-N-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polyimine, Polyisocyanide, Polyetherimin, Polyetherimide, Polyanilin, Polyaramide, Polyamide, Polyhydrazide, Polyurethane, Polyimide, Polyazole, Polyazoetherketon, Polyazine;
Flüssigkristalline Polymere, insbesondere Vectra sowie Anorganische Polymere, beispielsweise Polysilane, Polycarbosilane, Polysiloxane, Polykieselsäure, Polysilikate, Silicone, Polyphosphazene und Polythiazyl.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden hochtemperaturstabile Polymere eingesetzt, die mindestens ein Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatom in einer oder in unterschiedlichen Wiederholungseinheit enthalten.

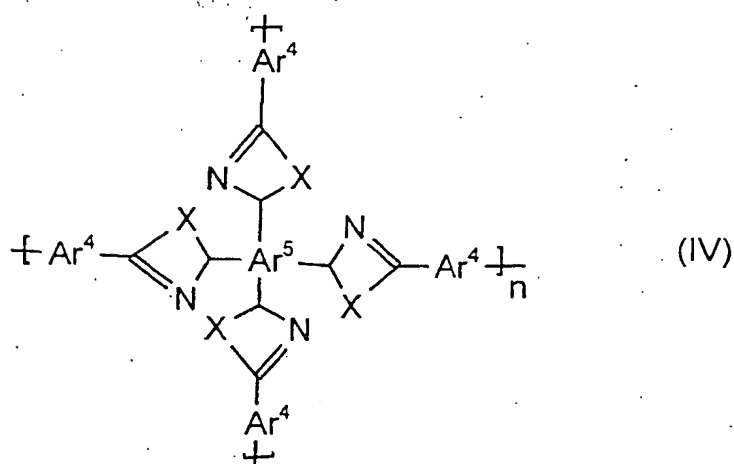
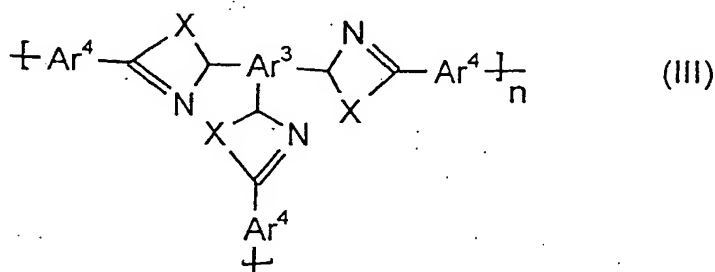
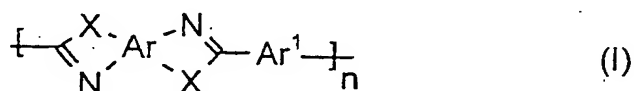
Hochtemperaturstabil im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein Polymer, welches als Polymerer Elektrolyt in einer Brennstoffzelle bei Temperaturen oberhalb 120°C dauerhaft betrieben werden kann. Dauerhaft bedeutet, dass eine erfindungsgemäße Membran mindestens 100 Stunden, vorzugsweise mindestens 500 Stunden bei mindestens 120°C, vorzugsweise mindestens 160°C betrieben werden kann, ohne dass die Leistung, die gemäß der in WO 01/18894 A2 beschriebenen Methode gemessen werden kann, um mehr als 50%, bezogen auf die Anfangsleistung abnimmt.

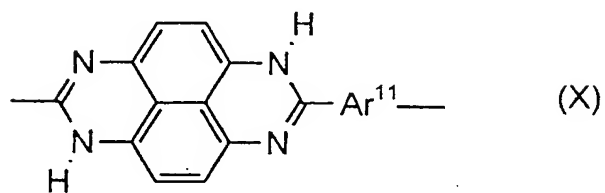
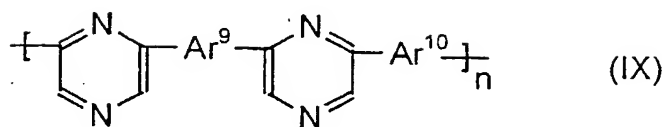
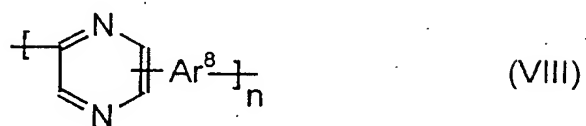
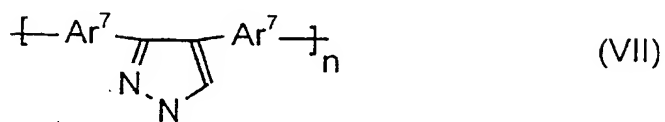
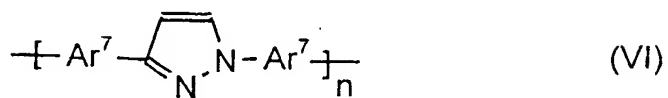
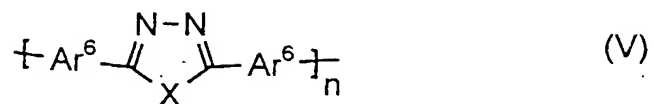
Bei den in Schritt A) eingesetzten Polymeren handelt es sich vorzugsweise um Polymere, die eine Glasübergangstemperatur oder Vicat-Erweichungstemperatur VST/A/50 von mindestens 100°C, bevorzugt mindestens 150°C und ganz besonders bevorzugt mindestens 180°C haben.

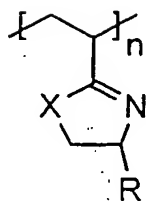
Besonders bevorzugt sind Polymere die mindestens ein Stickstoffatom in einer Wiederholungseinheit enthalten. Insbesondere bevorzugt sind Polymere, die mindestens einen aromatischen Ring mit mindestens einem Stickstoffheteroatom pro Wiederholungseinheit enthalten. Innerhalb dieser Gruppe sind insbesondere Polymere auf Basis von Polyazolen bevorzugt. Diese basischen Polyazol-Polymere enthalten mindestens einen aromatischen Ring mit mindestens einem Stickstoffheteroatom pro Wiederholungseinheit.

Bei dem aromatischen Ring handelt es sich vorzugsweise um einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring mit eins bis drei Stickstoffatomen, der mit einem anderen Ring, insbesondere einem anderen aromatischen Ring, anelliert sein kann.

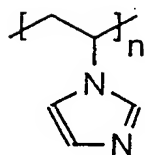
Polymere auf Basis von Polyazol enthalten wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)



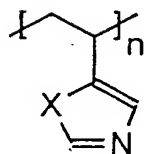




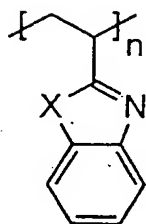
(XI)



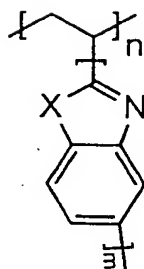
(XII)



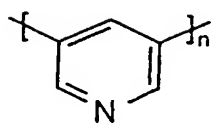
(XIII)



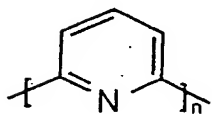
(XIV)



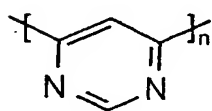
(XV)



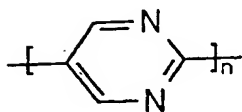
(XVI)



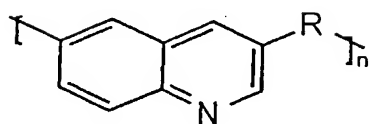
(XVII)



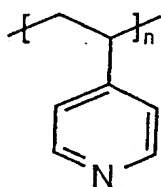
(XVIII)



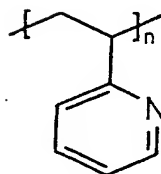
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

worin

Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar² gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar³ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar⁴ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar⁵ gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar⁶ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar⁷ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar⁸ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar⁹ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar¹⁰ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar¹¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt

R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und

n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist.

Erfindungsgemäß bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Thiophen, Furan, Pyrrol, Thiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Isoxazol, Pyrazol, 1,3,4-Oxadiazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,4-Triazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazol,

1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,3,4-Tetrazol, Benzo[b]thiophen, Benzo[b]furan, Indol, Benzo[c]thiophen, Benzo[c]furan, Isoindol, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Benzisoxazol, Benzisothiazol, Benzopyrazol, Benzothiadiazol, Benzotriazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Carbazol, Pyridin, Bipyridin, Pyrazin, Pyrazol, Pyrimidin, Pyridazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,4,5-Triazin, Tetrazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Chinazolin, Cinnolin, 1,8-Naphthyridin, 1,5-Naphthyridin, 1,6-Naphthyridin, 1,7-Naphthyridin, Phthalazin, Pyridopyrimidin, Purin, Pteridin oder Chinolizin, 4H-Chinolizin, Diphenylether, Anthracen, Benzopyrrol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzotriazin, Indolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren ab, die gegebenenfalls auch substituiert sein können.

Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar^1 , Ar^4 , Ar^6 , Ar^7 , Ar^8 , Ar^9 , Ar^{10} , Ar^{11} beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar^1 , Ar^4 , Ar^6 , Ar^7 , Ar^8 , Ar^9 , Ar^{10} , Ar^{11} ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

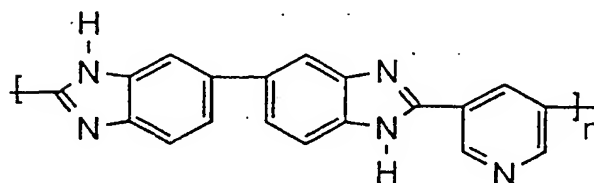
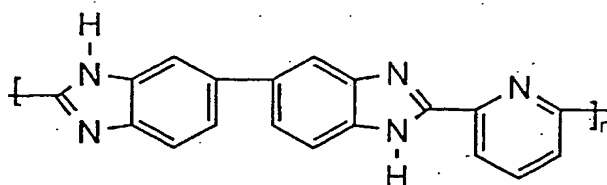
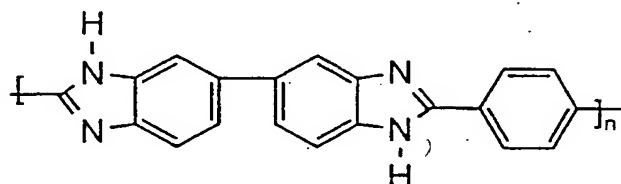
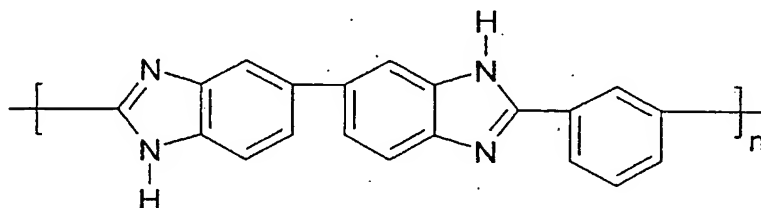
Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

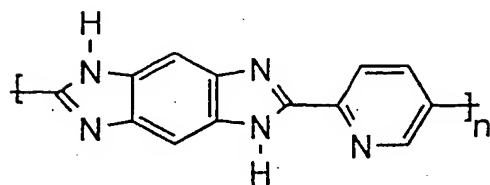
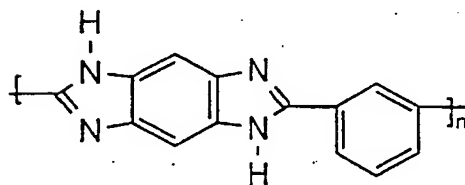
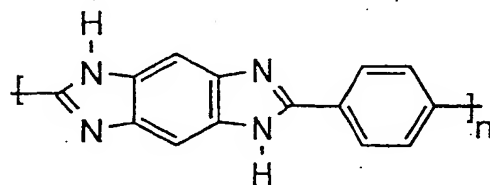
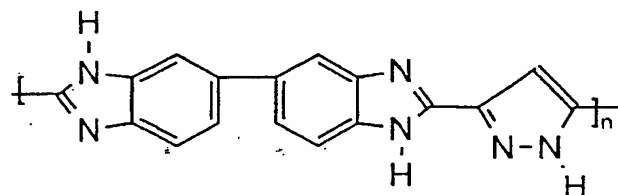
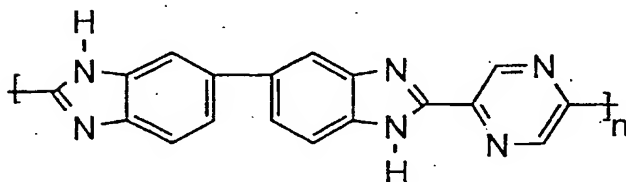
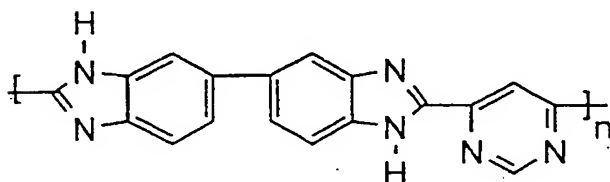
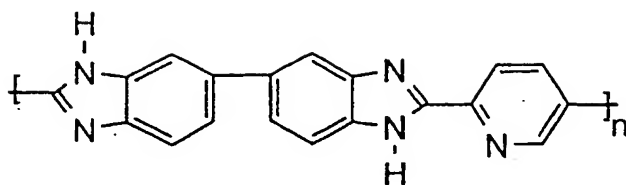
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (XXII) enthält, die sich voneinander

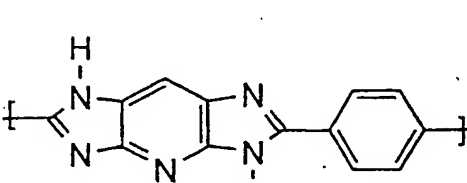
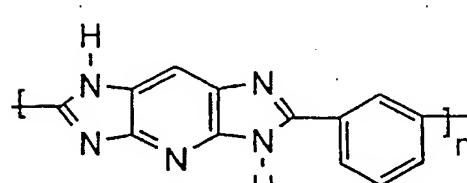
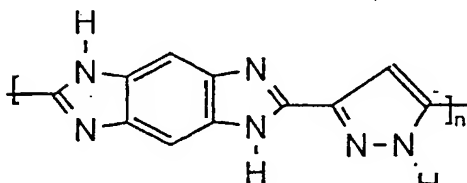
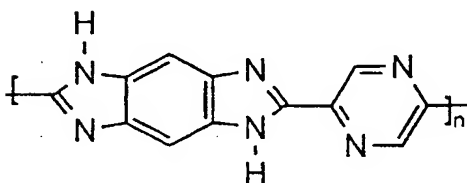
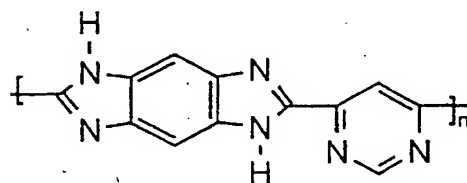
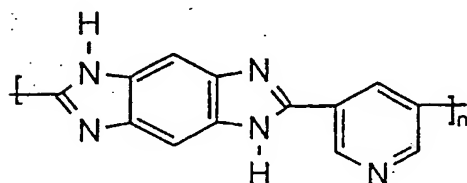
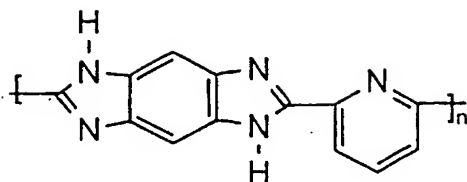
unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

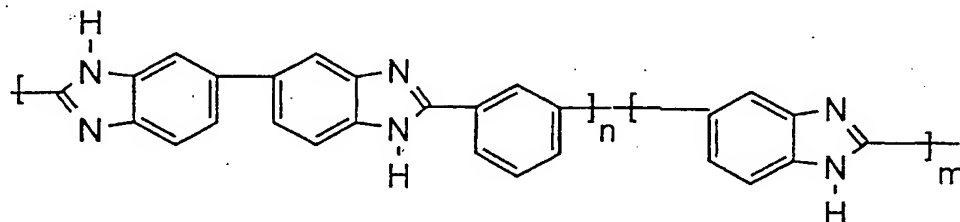
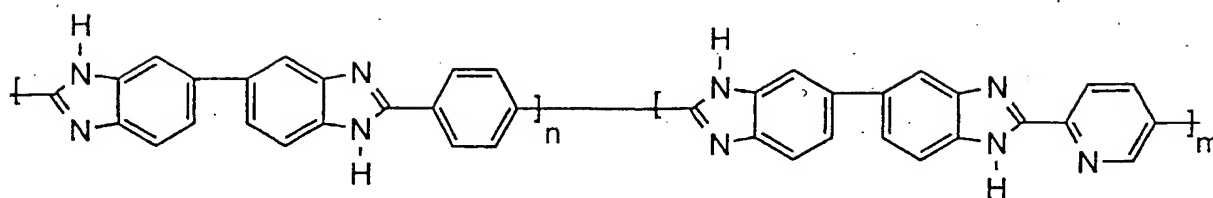
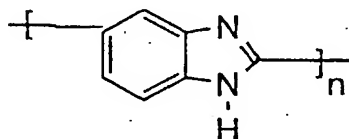
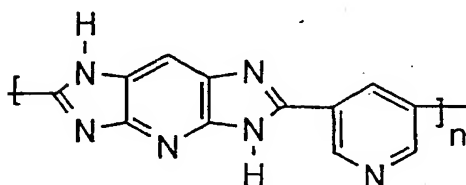
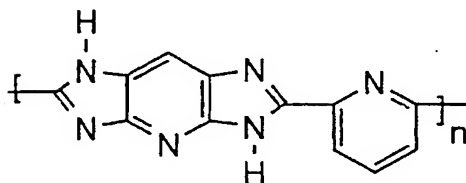
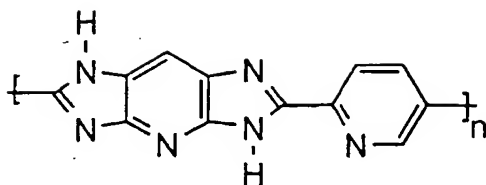
Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:









wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

Die in Schritt A) eingesetzten Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt dieses vorzugsweise mindestens 0,2 dl/g, insbesondere 0,7 bis 10 dl/g, besonders bevorzugt 0,8 bis 5 dl/g.

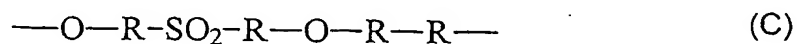
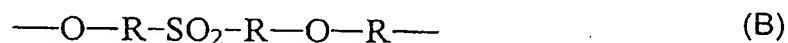
Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polytriazole, Polyoxadiazole, Polythiadiazole, Polypyrazole, Polyquinoxalines, Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

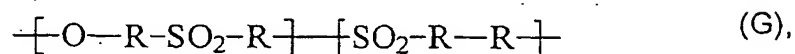
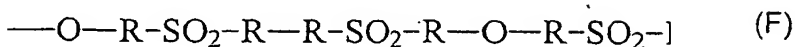
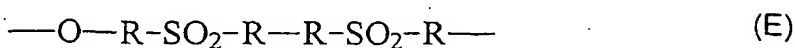
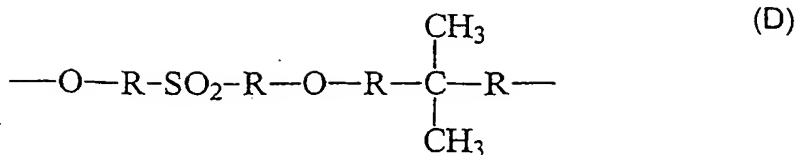
Besonders bevorzugt ist Celazole der Fa. Celanese, insbesondere ein solches bei dem das in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10129458.1 beschriebene durch Sieben aufgearbeitete Polymer eingesetzt wird.

Darüber hinaus sind Polyazole bevorzugt, die gemäß der in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10117687.2 beschriebenen Methoden erhalten wurden.

Zu den bevorzugten Polymeren gehören Polysulfone, insbesondere Polysulfon mit aromatischen und/oder heteroaromatischen Gruppen in der Hauptkette. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung weisen bevorzugte Polysulfone und Polyethersulfone eine Schmelzvolumenrate MVR 300/21,6 kleiner oder gleich $40 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$, insbesondere kleiner oder gleich $30 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ und besonders bevorzugt kleiner oder gleich $20 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ gemessen nach ISO 1133 auf. Hierbei sind Polysulfone mit einer Vicat-Erweichungstemperatur VST/A/50 von 180°C bis 230°C bevorzugt. In noch einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Zahlenmittel des Molekulargewichts von den Polysulfonen größer als 30.000 g/mol.

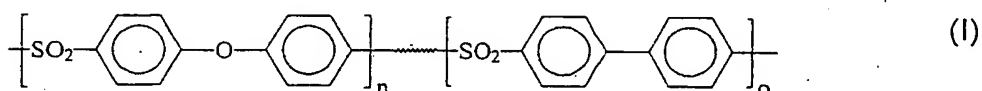
Zu den Polymeren auf Basis von Polysulfon gehören insbesondere Polymere, welche wiederkehrende Einheiten mit verknüpfenden Sulfon-Gruppen entsprechend den allgemeinen Formeln A, B, C, D, E, F und/oder G aufweisen:



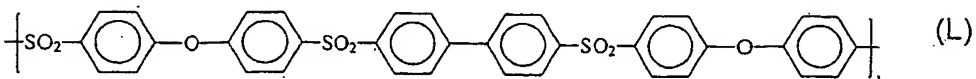
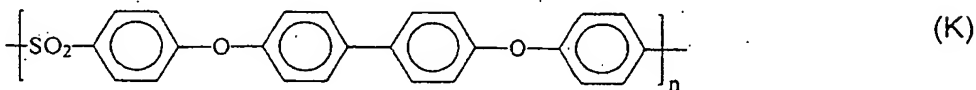
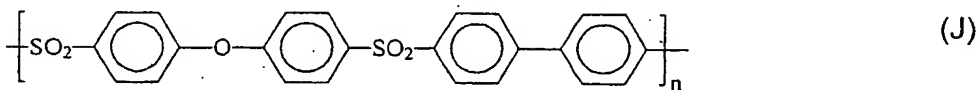


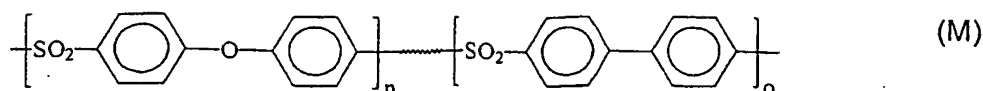
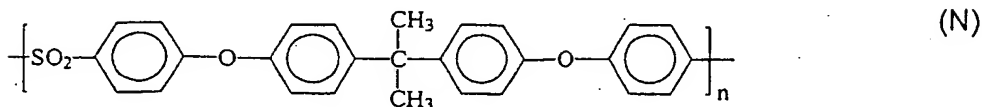
worin die Reste R unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine aromatische oder heteroaromatische Gruppen darstellen, wobei diese Reste zuvor näher erläutert wurden. Hierzu gehören insbesondere 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 4,4'-Biphenyl, Pyridin, Chinolin, Naphthalin, Phenanthren.

Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Polysulfone gehören Homo- und Copolymere, beispielsweise statistische Copolymere. Besonders bevorzugte Polysulfone umfassen wiederkehrende Einheiten der Formeln H bis N:



mit $n > 0$



mit $n < o$ 

Die zuvor beschriebenen Polysulfone können unter den Handelsnamen [®]Victrex 200 P, [®]Victrex 720 P, [®]Ultrason E, [®]Ultrason S, [®]Mindel, [®]Radel A, [®]Radel R, [®]Victrex HTA, [®]Astrel und [®]Udel kommerziell erhalten werden.

Darüber hinaus sind Polyetherketone, Polyetherketonketone, Polyetheretherketone, Polyetheretherketonketone und Polyarylketone besonders bevorzugt. Diese Hochleistungspolymeren sind an sich bekannt und können unter den Handelsnamen Victrex[®] PEEK[™], [®]Hostatec, [®]Kadel kommerziell erhalten werden.

Die vorstehend genannten Polymeren können einzeln oder als Mischung (Blend) eingesetzt werden. Hierbei sind insbesondere Blends bevorzugt, die Polyazole und/oder Polysulfone enthalten. Durch die Verwendung von Blends können die mechanischen Eigenschaften verbessert und die Materialkosten verringert werden.

Die erfindungsgemäße Polymermembran kann noch weitere Zusätze an Füll- und/oder Hilfsstoffen aufweisen.

Zur weiteren Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können der Membran zusätzlich noch Füllstoffe, insbesondere protonenleitende Füllstoffe, sowie zusätzliche Säuren zugesetzt werden. Die Zugabe kann beispielsweise bei Schritt A) und/oder Schritt B) erfolgen. Des weiteren können diese Additive, falls diese in flüssiger Form vorliegen, auch nach der Polymerisation gemäß Schritt C) beigelegt werden.

Nicht limitierende Beispiele für Protonenleitende Füllstoffe sind

Sulfate wie: CsHSO_4 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, LiHSO_4 , NaHSO_4 , KHSO_4 , RbSO_4 , $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 ,

Phosphate wie $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_8\text{UO}_2\text{PO}_4$, $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$, KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 , LiH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, CsH_2PO_4 , CaHPO_4 , MgHPO_4 , HSbP_2O_8 , $\text{HSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, $\text{H}_5\text{Sb}_5\text{P}_2\text{O}_{20}$,

Polysäure wie $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ ($n=21-29$), $H_3SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ ($n=21-29$), H_xWO_3 ,
 $HSbWO_6$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_2Sb_4O_{11}$, $HTaWO_6$, $HNbO_3$, $HTiNbO_5$,
 $HTiTaO_5$, $HSbTeO_6$, $H_5Ti_4O_9$, $HSbO_3$, H_2MoO_4

Selenite und Arsenide wie $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$, UO_2AsO_4 , $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$, KH_2AsO_4 ,
 $Cs_3H(SeO_4)_2$, $Rb_3H(SeO_4)_2$,

Oxide wie Al_2O_3 , Sb_2O_5 , ThO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , MoO_3

Silikate wie Zeolithe, Zeolithe(NH_4^+), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite,
H-Mordenite, NH_4 -Analcine, NH_4 -Sodalite, NH_4 -Gallate, H-
Montmorillonite

Säuren wie $HClO_4$, SbF_5

Füllstoffe wie Carbide, insbesondere SiC , Si_3N_4 , Fasern, insbesondere Glasfasern,
Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von
Polyazolen.

Diese Additive können in der protonenleitenden Polymermembran in üblichen
Mengen enthalten sein, wobei jedoch die positiven Eigenschaften, wie hohe
Leitfähigkeit, hohe Lebensdauer und hohe mechanische Stabilität der Membran
durch Zugabe von zu großen Mengen an Additiven nicht allzu stark beeinträchtigt
werden sollten. Im allgemeinen umfaßt die Membran nach der Polymerisation gemäß
Schritt C) höchstens 80 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 50 Gew.-% und
besonders bevorzugt höchstens 20 Gew.-% Additive.

Als weiteres kann diese Membran auch perfluorierte Sulfonsäure-Additive
(vorzugsweise 0,1-20 Gew.-%, bevorzugt 0,2-15 Gew.-%, ganz bevorzugt 0,2-
10 Gew.-%) enthalten. Diese Additive führen zur Leistungsverbesserung, in der Nähe
der Kathode zur Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit und Sauerstoffdiffusion und zur
Verringerung der Adsorption von Phosphorsäure und Phosphat zu Platin. (Electrolyte
additives for phosphoric acid fuel cells: Gang, Xiao; Hjuler, H. A.; Olsen, C.; Berg, R.
W.; Bjerrum, N. J.. Chem. Dep. A, Tech. Univ. Denmark, Lyngby, Den. J.
Electrochem. Soc. (1993), 140(4), 896-902 und Perfluorosulfonimide as an additive
in phosphoric acid fuel cell. Razaq, M.; Razaq, A.; Yeager, E.; DesMarteau, Darryl
D.; Singh, S. Case Cent. Electrochem. Sci., Case West. Reserve Univ.,
Cleveland, OH, USA. J. Electrochem. Soc. (1989), 136(2), 385-90.)

Nicht limitierende Beispiele für persulfonierte Additive sind:

Trifluormethansulfonsäure, Kaliumtrifluormethansulfonat,
Natriumtrifluormethansulfonat, Lithiumtrifluormethansulfonat,
Ammoniumtrifluormethansulfonat, Kaliumperfluorohexansulfonat,
Natriumperfluorohexansulfonat, Lithiumperfluorohexansulfonat,
Ammoniumperfluorohexansulfonat, Perfluorohexansulfonsäure,

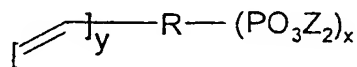
Kaliumnonafluorbutansulfonat, Natriumnonafluorbutansulfonat,
Lithiumnonafluorbutansulfonat, Ammoniumnonafluorbutansulfonat,
Cäsiumnonafluorbutansulfonat, Triethylammoniumperfluorohexasulfonat und
Perfluorsulfoimide.

Vinylhaltige Phosphonsäuren sind in der Fachwelt bekannt. Es handelt sich hierbei
um Verbindungen, die mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und
mindestens eine Phosphonsäuregruppe aufweisen. Vorzugsweise weisen die zwei
Kohlenstoffatome, die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung bilden, mindestens
zwei, vorzugsweise 3 Bindungen zu Gruppen auf, die zu einer geringen sterischen
Hinderung der Doppelbindung führen. Zu diesen Gruppen gehören unter anderem
Wasserstoffatome und Halogenatome, insbesondere Fluoratom. Im Rahmen der
vorliegenden Erfindung ergibt sich die Polyvinylphosphonsäure aus dem
Polymerisationsprodukt, das durch Polymerisation der Vinylhaltigen Phosphonsäure
allein oder mit weiteren Monomeren und/oder Vernetzern erhalten wird.

Die Vinylhaltige Phosphonsäure kann ein, zwei, drei oder mehr Kohlenstoff-
Kohlenstoff-Doppelbindungen umfassen. Des weiteren kann die Vinylhaltige
Phosphonsäure ein, zwei, drei oder mehr Phosphonsäuregruppen enthalten.

Im allgemeinen enthält die Vinylhaltige Phosphonsäure 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis
10 Kohlenstoffatome.

Bei der in Schritt A) verwendeten vinylhaltigen Phosphonsäure handelt es sich
vorzugsweise um Verbindungen der Formel



worin

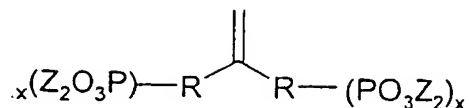
R eine Bindung, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe,
Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei
die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂
substituiert sein können,

Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-
Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe
bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN,
substituiert sein können und

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

y eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

und/oder der Formel



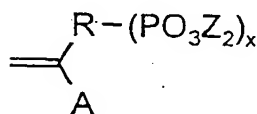
5 worin

R eine Bindung, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,

Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

15 und/oder der Formel



worin

A eine Gruppe der Formeln COOR², CN, CONR²₂, OR² und/oder R² darstellt, worin R² Wasserstoff, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können

R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise Ethylenoxygruppe oder zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,

Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet.

Zu den bevorzugten Vinylhaltigen Phosphonsäuren gehören unter anderem Alkene, die Phosphonsäuregruppen aufweisen, wie Ethenphosphonsäure,

Propenphosphonsäure, Butenphosphonsäure; Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Verbindungen, die Phosphonsäuregruppen aufweisen, wie beispielsweise 2-Phosphonomethyl-acrylsäure, 2-Phosphonomethyl-methacrylsäure, 2-Phosphonomethyl-acrylsäureamid und 2-Phosphonomethyl-methacrylsäureamid.

Besonders bevorzugt wird handelsübliche Vinylphosphonsäure (Ethenphosphonsäure), wie diese beispielsweise von der Firma Aldrich oder Clariant GmbH erhältlich ist, eingesetzt. Eine bevorzugte Vinylphosphonsäure weist eine Reinheit von mehr als 70%, insbesondere 90 % und besonders bevorzugt mehr als 97% Reinheit auf.

Die Vinylhaltigen Phosphonsäuren können des weiteren auch in Form von Derivaten eingesetzt werden, die anschließend in die Säure überführt werden können, wobei die Überführung zur Säure auch in polymerisiertem Zustand erfolgen kann. Zu diesen Derivaten gehören insbesondere die Salze, die Ester, die Amide und die Halogenide der Vinylhaltigen Phosphonsäuren.

Die in Schritt A) hergestellte Mischung umfasst vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, insbesondere mindestens 50 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, vinylhaltige Phosphonsäure. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung umfasst die in Schritt A) hergestellte Mischung höchstens 60 Gew.-% Polymer, insbesondere höchstens 50 Gew.-% Polymer und besonders bevorzugt höchstens 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, Polymer.

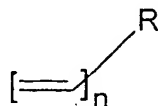
Die in Schritt A) hergestellte Mischung kann zusätzlich noch weitere organische und/oder anorganische Lösungsmittel enthalten. Zu den organischen Lösungsmitteln gehören insbesondere polar aprotische Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid (DMSO), Ester, wie Ethylacetat, und polar protische Lösungsmittel, wie Alkohole, wie Ethanol, Propanol, Isopropanol und/oder Butanol. Zu den anorganischen Lösungsmitteln zählen insbesondere Wasser, Phosphorsäure und Polyphosphorsäure.

Diese können die Verarbeitbarkeit positiv beeinflussen. Insbesondere kann durch Zugabe des organischen Lösungsmittels die Löslichkeit des Polymeren verbessert werden. Der Gehalt an vinylhaltiger Phosphonsäure in solchen Lösungen beträgt mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 10 und 97 Gew.-%.

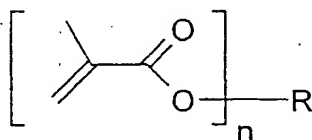
In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die vinylhaltige Phosphonsäure weitere zur Vernetzung befähigte Monomere. Bei diesen handelt es

sich insbesondere um Verbindungen, die mindestens 2 Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen aufweisen. Bevorzugt werden Diene, Triene, Tetraene, Dimethylacrylate, Trimethylacrylate, Tetramethylacrylate, Diacrylate, Triacrylate, Tetraacrylate.

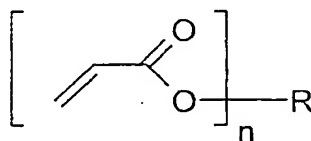
Besonders bevorzugt sind Diene, Triene, Tetraene der Formel



Dimethylacrylate, Trimethylacrylate, Tetramethylacrylate der Formel



Diacrylate, Triacrylate, Tetraacrylate der Formel



worin

R eine C1-C15-Alkylgruppe, C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe, NR', -SO₂, PR', Si(R')₂ bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits substituiert sein können,

R' unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet und

n mindestens 2 ist.

Bei den Substituenten des vorstehenden Restes R handelt es sich vorzugsweise um Halogen, Hydroxyl, Carboxy, Carboxyl, Carboxylester, Nitrile, Amine, Silyl, Siloxan Reste.

Besonders bevorzugte Vernetzer sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetra- und Polyethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butandiol dimethacrylat, Glycerindimethacrylat,

Diurethandimethacrylat, Trimethylpropantrimethacrylat, Epoxyacrylate, beispielsweise Ebacryl, N',N'-Methylenbisacrylamid, Carbinol, Butadien, Isopren, Chloropren, Divinylbenzol und/oder Bisphenol-A-dimethylacrylat. Diese Verbindungen sind beispielsweise von Sartomer Company Exton, Pennsylvania
5 unter den Bezeichnungen CN-120, CN104 und CN-980 kommerziell erhältlich.

Der Einsatz von Vernetzern ist optional, wobei diese Verbindungen üblich im Bereich zwischen 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 und 10 Gew.-%, bezogen auf die vinylhaltige Phosphonsäure, eingesetzt
10 werden können.

Die in Schritt A) erzeugte Mischung des Polymeren kann eine Lösung darstellen, wobei in dieser Mischung auch noch dispergiertes oder suspendiertes Polymer enthalten sein kann.

Die Bildung des flächigen Gebildes gemäß Schritt B) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln, Extrusion) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Dementsprechend ist die Mischung zur Bildung eines flächigen Gebildes geeignet. Die Mischung kann dementsprechend
15 eine Lösung oder eine Suspension darstellen, wobei der Anteil der schlechtlöslichen Bestandteile auf Mengen beschränkt ist, die die Bildung flächiger Gebilde erlauben. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet. Zu diesen Trägern gehören insbesondere Folien aus Polyethylenterephthalat (PET), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyhexafluorpropylen, Copolymere von PTFE mit Hexafluorpropylen, Polyimiden, Polyphenylensulfiden (PPS) und Polypropylen (PP).
20 25

Zur Einstellung der Viskosität kann die Mischung gegebenenfalls mit Wasser und/oder einem leicht verdampfbaren organischen Lösungsmittel versetzt werden. Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden.
30

Die Dicke des flächigen Gebildes beträgt im allgemeinen zwischen 15 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 30 und 1500 µm, insbesondere zwischen 50 und 1200 µm, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Polymerisation der vinylhaltigen Phosphonsäure in Schritt C) erfolgt vorzugsweise radikalisch. Die Radikalbildung kann thermisch, photochemisch, chemisch und/oder elektrochemisch erfolgen.
35

Beispielsweise kann eine Starterlösung, die mindestens eine zur Bildung von Radikalen befähigte Substanz enthält, der Mischung gemäß Schritt A) beigelegt werden. Des weiteren kann eine Starterlösung auf das in Schritt B) gebildete flächige Gebilde aufgebracht werden. Dies kann mittels an sich bekannter Maßnahmen (z.B. Sprühen, Tauchen etc.) die aus dem Stand der Technik bekannt sind, erfolgen.

Geeignete Radikalbildner sind unter anderem Azoverbindungen, Peroxyverbindungen, Persulfatverbindungen oder Azoamidine. Nicht limitierende Beispiele sind Dibenzoylperoxid, Dicumolperoxid, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidcarbonat, Bis(4-t-butylcyclohexyl)peroxidcarbonat, Dikaliumpersulfat, Ammoniumperoxidisulfat, 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN), 2,2'-Azobis-(isobuttersäureamidin)hydrochlorid, Benzpinakol, Dibenzylderivate, Methylethylenketonperoxid, 1,1-Azobiscyclohexancarbonitril, Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, Dilaurylperoxid, Didecanoylperoxid, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Ketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, tert.-Butylperoxyisobutyrat, tert.-Butylperoxyacetat, Dicumylperoxid, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, sowie die von der Firma DuPont unter dem Namen ®Vazo, beispielsweise ®Vazo V50 und ®Vazo WS erhältlichen Radikalbildner.

Des weiteren können auch Radikalbildner eingesetzt werden, die bei Bestrahlung Radikale bilden. Zu den bevorzugten Verbindungen gehören unter anderem α,α -Diethoxyacetophenon (DEAP, Upjon Corp), n-Butylbenzoinether (®Trigonal-14, AKZO) und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (®Irgacure 651) und 1-Benzoylcyclohexanol (®Irgacure 184), Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid (®Irgacure 819) und 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl]-2-hydroxy-2-phenylpropan-1-on (®Irgacure 2959), die jeweils von der Fa. Ciba Geigy Corp. kommerziell erhältlich sind.

Üblicherweise werden zwischen 0,0001 und 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 3 Gew.-% (bezogen auf die vinylhaltige Phosphonsäure) an Radikalbildner zugesetzt. Die Menge an Radikalbildner kann je nach gewünschten Polymerisationsgrad variiert werden.

Die Polymerisation kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen.

Die Polymerisation kann auch durch Einwirken von UV-Licht mit einer Wellenlänge von weniger als 400 nm erfolgen. Diese Polymerisationsmethode ist an sich bekannt und beispielsweise in Hans Joerg Elias, Makromolekulare Chemie, 5. Auflage, Band 1, s.492-511; D. R. Arnold, N. C. Baird, J. R. Bolton, J. C. D. Brand, P. W. M Jacobs, P. de Mayo, W. R. Ware, Photochemistry-An Introduction, Academic Press, New York und M.K.Mishra, Radical Photopolymerization of Vinyl Monomers, J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem. Phys. C22(1982-1983) 409 beschrieben.

Die Polymerisation kann auch durch Einwirken von β -, γ - und/oder Elektronen Strahlen erzielt werden. Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Membran mit einer Strahlungsdosis im Bereich von 1 bis 300 kGy, bevorzugt von 3 bis 200 kGy und ganz besonders bevorzugt von 20 bis 100 kGy bestrahlt.

Die Polymerisation der Vinylhaltigen Phosphonsäure in Schritt C) erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur (20°C) und kleiner 200°C, insbesondere bei Temperaturen zwischen 40°C und 150°C, besonders bevorzugt zwischen 50°C und 120°C. Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Die Polymerisation führt zu einer Verfestigung des flächigen Gebildes, wobei diese Verfestigung durch Mikrohärtemessung verfolgt werden kann. Vorzugsweise beträgt die durch die Polymerisation bedingte Zunahme der Härte mindestens 20%, bezogen auf die Härte des in Schritt B) erhaltenen flächigen Gebildes.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die Membranen eine hohe mechanische Stabilität auf. Diese Größe ergibt sich aus der Härte der Membran, die mittels Mikrohärtemessung gemäss DIN 50539 bestimmt wird. Dazu wird die Membran mit einem Vickersdiamant innerhalb von 20 s sukzessive bis zu einer Kraft von 3 mN belastet und die Eindringtiefe bestimmt. Demnach beträgt die Härte bei Raumtemperatur mindestens 0,01 N/mm², bevorzugt mindestens 0,1 N/mm² und ganz besonders bevorzugt mindestens 1 N/mm², ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. In der Folge wird die Kraft während 5 s konstant bei 3 mN gehalten und das Kriechen aus der Eindringtiefe berechnet. Bei bevorzugten Membranen beträgt das Kriechen C_{HU} 0,003/20/5 unter diesen

Bedingungen weniger als 20%, bevorzugt weniger als 10% und ganz besonders bevorzugt weniger als 5%. Der mittels Mikrohärtemessung bestimmte Modul beträgt YHU mindestens 0,5 MPa, insbesondere mindestens 5 MPa und ganz besonders bevorzugt mindestens 10 MPa, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Je nach gewünschten Polymerisationsgrad ist das flächige Gebilde, welches durch die Quellung der Polymerfolie und anschließende Polymerisation erhalten wird, eine selbsttragende Membran. Bevorzugt beträgt der Polymerisationsgrad mindestens 2, insbesondere mindestens 5, besonders bevorzugt mindestens 30 Wiederholeinheiten, insbesondere mindestens 50 Wiederholeinheiten, ganz besonders bevorzugt mindestens 100 Wiederholeinheiten. Dieser Polymerisationsgrad bestimmt sich über das Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n , das durch GPC-Methoden ermittelt werden kann. Aufgrund der Probleme die in der Membran enthaltene Polyvinylphosphonsäure ohne Abbau zu isolieren, wird dieser Wert anhand einer Probe bestimmt, die durch Polymerisation von Vinylphosphonsäure ohne Lösungsmittel und ohne Zusatz von Polymer durchgeführt wird. Hierbei wird der Gewichtsanteil an Vinylphosphonsäure und an Radikalstarter im Vergleich zu den Verhältnissen nach Lösen der Membran konstant gehalten. Der Umsatz, der bei einer Vergleichspolymerisation erzielt wird, ist vorzugsweise größer oder gleich 20%, insbesondere größer oder gleich 40% und besonders bevorzugt größer oder gleich 75%, bezogen auf die eingesetzte vinylhaltige Phosphonsäure.

Die Polymerisation in Schritt C) kann zu einer Abnahme der Schichtdicke führen. Vorzugsweise beträgt die Dicke der selbsttragenden Membran zwischen 15 und 1000 μm , vorzugsweise zwischen 20 und 500 μm , insbesondere zwischen 30 und 250 μm .

Die erfindungsgemäße Polymermembran enthält zwischen 0,5 und 97 Gew.-% des Polymeren sowie zwischen 99,5 und 3 Gew.-% Polyvinylphosphonsäure. Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Polymermembran zwischen 3 und 95 Gew.-% des Polymeren sowie zwischen 97 und 5 Gew.-% Polyvinylphosphonsäure, besonders bevorzugt zwischen 5 und 90 Gew.-% des Polymeren sowie zwischen 95 und 10 Gew.-% Polyvinylphosphonsäure. Zusätzlich kann die erfindungsgemäße Polymermembran noch weitere Füll- und/oder Hilfsstoffe enthalten.

Im Anschluss an die Polymerisation gemäß Schritt C) kann die Membran thermisch, photochemisch, chemisch und/oder elektrochemisch an der Oberfläche vernetzt

werden. Diese Härtung der Membranoberfläche verbessert die Eigenschaften der Membran zusätzlich.

5 Gemäß einem besonderen Aspekt kann die Membran auf eine Temperatur von mindestens 150°C, vorzugsweise mindestens 200°C und besonders bevorzugt mindestens 250°C erwärmt werden. Vorzugsweise erfolgt die thermische Vernetzung in Gegenwart von Sauerstoff. Die Sauerstoffkonzentration liegt bei diesem Verfahrensschritt üblich im Bereich von 5 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Vol.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

10 Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) und/oder UV-Licht erfolgen. Eine weitere Methode ist die
15 Bestrahlung mit β -, γ - und/oder Elektronen Strahlen. Die Strahlungsdosis beträgt hierbei vorzugsweise zwischen 5 und 200 kGy, insbesondere 10 bis 100 kGy. Die Bestrahlung kann an Luft oder unter Inertgas erfolgen. Hierdurch werden die Gebrauchseigenschaften der Membran, insbesondere deren Haltbarkeit verbessert.

20 Je nach gewünschtem Vernetzungsgrad kann die Dauer der Vernetzungsreaktion in einem weiten Bereich liegen. Im allgemeinen liegt diese Reaktionszeit im Bereich von 1 Sekunde bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 1 Stunde, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

25 Die erfindungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere zeigen sie im Vergleich mit bekannten undotierten Polymermembranen bereits eine intrinsische Leitfähigkeit. Diese begründet sich insbesondere durch eine vorhandene polymere Polyvinylphosphonsäure.

30 Die Eigenleitfähigkeit der erfindungsgemäßen Membran beträgt bei Temperaturen von 160°C im allgemeinen mindestens 0,001 S/cm, bevorzugt mindestens 10 mS/cm, insbesondere mindestens 15 mS/cm und besonders bevorzugt mindestens 20 mS/cm. Diese Werte werden ohne Befeuchtung erzielt.

35 Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines ohm'schen

Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer
5 Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform zeigen die erfindungsgemäßen
10 Membranen eine besonders geringe Methanoldurchlässigkeit (Methanol Crossover). Diese Größe kann über die Durchtritts-Stromdichte (cross over current density) ausgedrückt werden.

Die Durchtritts-Stromdichte beträgt bei Betrieb mit 0,5 M Methanollösung und 90°C in einer so genannten flüssigen Direktmethanolbrennstoffzelle vorzugsweise weniger
15 als 100 mA/cm², insbesondere weniger als 70 mA/cm² besonders bevorzugt weniger als 50 mA/cm² und ganz besonders bevorzugt weniger als 10 mA/cm². Die Durchtritts-Stromdichte beträgt bei Betrieb mit einer 2 M Methanollösung und 160°C in einer so genannten gasförmigen Direktmethanolbrennstoffzelle vorzugsweise
20 weniger als 100 mA/cm², insbesondere weniger als 50 mA/cm² ganz besonders bevorzugt weniger als 10 mA/cm².

Zur Bestimmung der Durchtritts-Stromdichte (cross over current density) wird die Kohlendioxidmenge, die an der Kathode freigesetzt wird, mittels eines CO₂-Sensors
25 gemessen. Aus dem so erhaltenen Wert der CO₂-Menge wird, wie von P. Zelenay, S.C. Thomas, S. Gottesfeld in S. Gottesfeld, T.F. Fuller „Proton Conducting Membrane Fuel Cells II“ ECS Proc. Vol. 98-27 S. 300-308 beschrieben, die Durchtritts-Stromdichte berechnet.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die
30 mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist. Die Membran-Elektroden-Einheit weist eine hohe Leistungsfähigkeit auch bei einem geringen Gehalt an katalytisch aktiven Substanzen, wie beispielsweise Platin, Ruthenium oder Palladium, auf. Hierzu können mit einer katalytisch aktiven Schicht versehene
35 Gasdiffusionslagen eingesetzt werden.

Die Gasdiffusionslage zeigt im allgemeinen eine Elektronenleitfähigkeit. Üblich werden hierfür flächige, elektrisch leitende und säureresistente Gebilde eingesetzt. Zu diesen gehören beispielsweise Kohlefaser-Papiere, graphitisierte Kohlefaser-

Papiere, Kohlefasergewebe, graphitisierte Kohlefasergewebe und/oder flächige Gebilde, die durch Zugabe von Ruß leitfähig gemacht wurden.

Die katalytisch aktive Schicht enthält eine katalytisch aktive Substanz. Zu diesen gehören unter anderem Edelmetalle, insbesondere Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und/oder Ruthenium. Diese Substanzen können auch in Form von Legierungen unter einander eingesetzt werden. Des weiteren können diese Substanzen auch in Legierung mit unedlen Metallen, wie beispielsweise Cr, Zr, Ni, Co und/oder Ti verwendet werden. Darüber hinaus können auch die Oxide der zuvor genannten Edelmetalle und/oder unedlen Metalle eingesetzt werden. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden die katalytisch aktiven Verbindungen in Form von Partikeln eingesetzt, die vorzugsweise eine Größe im Bereich von 1 bis 1000 nm, insbesondere 10 bis 200 nm und bevorzugt 20 bis 100 nm aufweisen.

Die katalytisch aktiven Partikel, die die zuvor genannten Substanzen umfassen, können als Metallpulver, sogenanntes schwarzes Edelmetall, insbesondere Platin und/oder Platinlegierungen, eingesetzt werden. Derartige Partikel weisen im allgemeinen eine Größe im Bereich von 5 nm bis 200 nm, vorzugsweise im Bereich von 10 nm bis 100 nm auf.

Darüber hinaus können die Metalle auch auf einem Trägermaterial eingesetzt werden. Vorzugsweise umfasst dieser Träger Kohlenstoff, der insbesondere in Form von Ruß, Graphit oder graphitisierter Ruß, eingesetzt werden kann. Der Metallgehalt dieser geträgerten Partikel, bezogen auf das Gesamtgewicht der Partikel, liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Die Partikelgröße des Trägers, insbesondere die Größe der Kohlenstoffpartikel, liegt vorzugsweise im Bereich von 20 bis 100 nm, insbesondere 30 bis 60 nm. Die Größe der sich hierauf befindlichen Metallpartikel liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 20 nm, insbesondere 1 bis 10 nm und besonders bevorzugt 2 bis 6 nm.

Die Größen der unterschiedlichen Partikel stellen Mittelwerte des Gewichtsmittels dar und können über Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt werden.

Die zuvor dargelegten katalytisch aktiven Partikel können im allgemeinen kommerziell erhalten werden.

Des weiteren kann die katalytisch aktive Schicht übliche Additive enthalten. Hierzu gehören unter anderem Fluorpolymere wie z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE) und oberflächenaktive Substanzen.

5 Zu den oberflächenaktiven Substanzen gehören insbesondere ionische Tenside, beispielsweise Fettsäuresalze, insbesondere Natriumlaurat, Kaliumoleat; und Alkylsulfonsäuren, Alkylsulfonsäuresalze, insbesondere Natriumperfluorohexansulfonat, Lithiumperfluorohexansulfonat, Ammoniumperfluorohexansulfonat, Perfluorohexansulfonsäure,
10 Kaliumnonafluorbutansulfonat, sowie nichtionische Tenside, insbesondere ethoxylierte Fettalkohole und Polyethylenglykole.

Besonders bevorzugte Additive stellen Fluorpolymere, insbesondere Tetrafluorethylenpolymere dar. Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Gewichtsverhältnis von Fluorpolymer zu
15 Katalysatormaterial, umfassend mindestens ein Edelmetall und gegebenenfalls ein oder mehrere Trägermaterialien, größer als 0,1, wobei dieses Verhältnis vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 0,6 liegt.

20 Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Katalysatorschicht eine Dicke im Bereich von 1 bis 1000 µm, insbesondere von 5 bis 500, vorzugsweise von 10 bis 300 µm auf. Dieser Wert stellt einen Mittelwert dar, der durch Messung der Schichtdicke im Querschnitt von Aufnahmen bestimmt werden kann, die mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) erhalten werden können.

25 Nach einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt der Edelmetallgehalt der Katalysatorschicht 0,1 bis 10,0 mg/cm², vorzugsweise 0,3 bis 6,0 mg/cm² und besonders bevorzugt 0,3 bis 3,0 mg/cm². Diese Werte können durch Elementaranalyse einer flächigen Probe bestimmt werden.

30 Die Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit kann unter anderem durch Heißpressen erfolgen. Hierzu wird der Verbund aus Elektrode, bestehend aus mit katalytisch aktiven Schichten versehene Gasdiffusionslagen, und eine Membran auf eine Temperatur im Bereich von 50°C bis 200°C erhitzt und mit einem Druck von 0,1
35 bis 5 MPa verpresst. Im allgemeinen genügen einige Sekunden, um die Katalysatorschicht mit der Membran zu verbinden. Vorzugsweise liegt diese Zeit im Bereich von 1 Sekunde bis 5 Minuten, insbesondere 5 Sekunden bis 1 Minute.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenfalls eine mit einer Katalysatorschicht beschichtete erfindungsgemäße protonenleitende Polymermembran.

5 Zum Aufbringen einer Katalysatorschicht auf die Membran können verschiedene Methoden eingesetzt werden. So kann beispielsweise ein Träger verwendet werden, der mit einer einen Katalysator enthaltenden Beschichtung versehen ist, um die erfindungsgemäße Membran mit einer Katalysatorschicht zu versehen.

10 Hierbei kann die Membran einseitig oder beidseitig mit einer Katalysatorschicht versehen werden. Wird die Membran nur mit einseitig einer Katalysatorschicht versehen, so muß die gegenüberliegende Seite der Membran mit einer Elektrode verpresst werden, die eine Katalysatorschicht aufweist. Falls beide Seiten der Membran mit einer Katalysatorschicht versehen werden sollen, können die
15 nachfolgenden Methoden auch kombiniert angewendet werden, um ein optimales Ergebnis zu erzielen.

Erfindungsgemäß kann die Katalysatorschicht durch ein Verfahren aufgebracht werden, bei dem eine Katalysator-Suspension eingesetzt wird. Darüber hinaus
20 können auch Pulver verwendet werden, die den Katalysator umfassen.

Die Katalysatorsuspension enthält eine katalytisch aktive Substanz. Diese Substanzen wurden zuvor im Zusammenhang mit der katalytisch aktiven Schicht näher ausgeführt.

25 Des weiteren kann die Katalysatorsuspension übliche Additive enthalten. Hierzu gehören unter anderem Fluorpolymere wie z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE), Verdickungsmittel, insbesondere wasserlösliche Polymere wie z.B. Cellulosederivate, Polyvinylalkohol, Polyethylenglykol, und oberflächenaktive Substanzen, die zuvor im
30 Zusammenhang mit der katalytisch aktiven Schicht dargelegt wurden.

Des weiteren kann die Katalysator-Suspension bei Raumtemperatur flüssige Bestandteile umfassen. Hierzu gehören unter anderem organische Lösungsmittel, die polar oder unpolar sein können, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure und/oder
35 Wasser. Die Katalysatorsuspension enthält vorzugsweise 1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 10 bis 80 Gew.-% flüssige Bestandteile.

Zu den polaren, organischen Lösungsmitteln gehören insbesondere Alkohole, wie Ethanol, Propanol, Isopropanol und/oder Butanol.

Zu den organischen, unpolaren Lösungsmittel gehören unter anderem bekannte Dünnschichtverdünner, wie Dünnschichtverdünner 8470 der Firma DuPont, der Terpentinöle umfasst.

5 Besonders bevorzugte Additive stellen Fluorpolymere, insbesondere Tetrafluorethylenpolymere dar. Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Gewichtsverhältnis von Fluorpolymer zu Katalysatormaterial, umfassend mindestens ein Edelmetall und gegebenenfalls ein
10 oder mehrere Trägermaterialien, größer als 0,1, wobei dieses Verhältnis vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 0,6 liegt.

Die Katalysatorsuspension kann mit üblichen Verfahren auf die erfindungsgemäße Membran aufgebracht werden. Je nach Viskosität der Suspension, die auch in Pastenform vorliegen kann, sind verschiedene Methoden bekannt mit denen die
15 Suspension aufgebracht werden kann. Geeignet sind Verfahren zum Beschichten von Folien, Geweben, Textilien und/oder Papieren, insbesondere Sprühverfahren und Druckverfahren, wie beispielsweise Schablonen- und Siebdruckverfahren, Inkjet-Verfahren, Walzenauftrag, insbesondere Rasterwalzen, Schlitzdüsenauftrag und Rakeln. Das jeweilige Verfahren sowie die Viskosität der Katalysatorsuspension ist
20 abhängig von der Härte der Membran.

Die Viskosität kann durch den Feststoffgehalt, insbesondere den Anteil an katalytisch aktiven Partikeln, und den Anteil an Additiven beeinflusst werden. Die einzustellende Viskosität ist abhängig von der Auftragsmethode der Katalysatorsuspension, wobei
25 die optimalen Werte sowie deren Bestimmung dem Fachmann geläufig sind.

Je nach Härte der Membran kann eine Verbesserung der Bindung von Katalysator und Membran durch Erhitzen und/oder Pressen erfolgen.

30 Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird die Katalysatorschicht mit einem Pulver-Verfahren aufgebracht. Hierbei wird ein Katalysatorpulver eingesetzt, das zusätzliche Additive, die beispielhaft zuvor dargelegt wurden, enthalten kann.

Zum Aufbringen des Katalysatorpulver können unter anderem Sprühverfahren und
35 Siebverfahren eingesetzt werden. Beim Sprühverfahren wird die Pulvermischung mit einer Düse, beispielsweise einer Schlitzdüse auf die Membran gesprüht. Im allgemeinen wird anschließend die mit einer Katalysatorschicht versehene Membran erhitzt, um die Verbindung zwischen Katalysator und Membran zu verbessern. Das Erhitzen kann beispielsweise über eine heiße Walze erfolgen. Derartige Methoden

sowie Vorrichtungen zum Auftragen des Pulvers sind unter anderem in DE 195 09 748, DE 195 09 749 und DE 197 57 492 beschrieben.

5 Beim Siebverfahren wird das Katalysatorpulver mit einem rüttelnden Sieb auf die Membran aufgetragen. Eine Vorrichtung zum Aufbringen eines Katalysatorpulvers auf eine Membran ist in WO 00/26982 beschrieben. Nach dem Auftragen des Katalysatorpulvers kann die Bindung von Katalysator und Membran durch Erhitzen verbessert werden. Hierbei kann die mit mindestens einer Katalysatorschicht versehene Membran auf eine Temperatur im Bereich von 50 bis 200°C,
10 insbesondere 100 bis 180°C erhitzt werden.

Darüber hinaus kann die Katalysatorschicht durch ein Verfahren aufgebracht werden, bei dem man eine einen Katalysator enthaltende Beschichtung auf einen Träger aufbringt und anschließend die auf dem Träger befindliche Beschichtung enthaltend
15 einen Katalysator auf die erfindungsgemäße Membran überträgt. Beispielhaft ist ein derartiges Verfahren in WO 92/15121 beschrieben.

Der mit einer Katalysatorbeschichtung versehene Träger kann beispielsweise dadurch hergestellt werden, dass eine zuvor beschriebene Katalysatorsuspension
20 hergestellt wird. Diese Katalysatorsuspension wird anschließend auf eine Trägerfolie, beispielsweise aus Polytetrafluorethylen, aufgetragen. Nach dem Auftragen der Suspension werden die flüchtigen Bestandteile entfernt.

Das Übertragen der Beschichtung enthaltend einen Katalysator kann unter anderem durch Heißpressen erfolgen. Hierzu wird der Verbund umfassend eine
25 Katalysatorschicht und eine Membran sowie eine Trägerfolie auf eine Temperatur im Bereich von 50°C bis 200°C erhitzt und mit einem Druck von 0,1 bis 5 MPa verpresst. Im allgemeinen genügen einige Sekunden, um die Katalysatorschicht mit der Membran zu verbinden. Vorzugsweise liegt diese Zeit im Bereich von 1 Sekunde
30 bis 5 Minuten, insbesondere 5 Sekunden bis 1 Minute.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Katalysatorschicht eine Dicke im Bereich von 1 bis 1000 µm, insbesondere von 5 bis 500, vorzugsweise von 10 bis 300 µm auf. Dieser Wert stellt einen Mittelwert dar, der
35 durch Messung der Schichtdicke im Querschnitt von Aufnahmen bestimmt werden kann, die mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) erhalten werden können.

Nach einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die mit mindestens einer Katalysatorschicht versehene Membran 0,1 bis 10,0 mg/cm²,

vorzugsweise 0,3 bis 6,0 mg/cm² und besonders bevorzugt 0,3 bis 3,0 mg/cm². Diese Werte können durch Elementaranalyse einer flächigen Probe bestimmt werden.

Im Anschluss an die Beschichtung mit einem Katalysator kann die erhaltene Membran thermisch, photochemisch, chemisch und/oder elektrochemisch vernetzt werden. Diese Härtung der Membran verbessert die Eigenschaften der Membran zusätzlich. Hierzu kann die Membran auf eine Temperatur von mindestens 150°C, vorzugsweise mindestens 200°C und besonders bevorzugt mindestens 250°C erwärmt werden. Gemäß einer besonderen Ausführungsform erfolgt die Vernetzung in Gegenwart von Sauerstoff. Die Sauerstoffkonzentration liegt bei diesem Verfahrensschritt üblich im Bereich von 5 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Vol.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) und/oder UV-Licht erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit β -, γ - und/oder Elektronen Strahlen. Die Strahlungsdosis beträgt hierbei vorzugsweise zwischen 5 und 200 kGy, insbesondere 10 bis 100 kGy. Die Bestrahlung kann an Luft oder unter Inertgas erfolgen. Hierdurch werden die Gebrauchseigenschaften der Membran, insbesondere deren Haltbarkeit verbessert.

Je nach gewünschtem Vernetzungsgrad kann die Dauer der Vernetzungsreaktion in einem weiten Bereich liegen. Im allgemeinen liegt diese Reaktionszeit im Bereich von 1 Sekunde bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 1 Stunde, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die erfindungsgemäße mit Katalysator beschichtete Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere zeigen sie im Vergleich mit bekannten dotierten Polymermembranen bessere Leistungen. Diese begründet sich insbesondere durch einen besseren Kontakt zwischen Membran und Katalysator.

Zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit kann die erfindungsgemäße Membran mit einer Gasdiffusionslage verbunden werden. Falls die Membran beidseitig mit einer Katalysatorschicht versehen ist, muß die Gasdiffusionslage vor dem Verpressen keinen Katalysator aufweisen.

Eine erfindungsgemäße Membran-Elektroden-Einheit zeigt eine überraschend hohe Leistungsdichte. Gemäß einer besonderen Ausführungsform leisten bevorzugte Membran-Elektroden-Einheiten eine Stromdichte von mindestens $0,1 \text{ A/cm}^2$, bevorzugt $0,2 \text{ A/cm}^2$, besonders bevorzugt $0,3 \text{ A/cm}^2$. Diese Stromdichte wird im Betrieb mit reinem Wasserstoff an der Anode und Luft (ca. 20 Vol.-% Sauerstoff, ca. 80 Vol.-% Stickstoff) an der Kathode bei Normaldruck (absolut 1013 mbar, mit offenem Zellausgang) und 0,6V Zellspannung gemessen. Hierbei können besonders hohe Temperaturen im Bereich von 150-200°C, vorzugsweise 160-180°C, insbesondere von 170°C eingesetzt werden.

Die zuvor genannten Leistungsdichten können auch bei geringer Stöchiometrie der Brenngase an beiden Seiten erzielt werden. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Stöchiometrie kleiner oder gleich 2, vorzugsweise kleiner oder gleich 1,5 ganz besonders bevorzugt kleiner oder gleich 1,2.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Katalysatorschicht einen geringen Edelmetallgehalt auf. Der Edelmetall-Gehalt einer bevorzugten Katalysatorschicht, die von einer erfindungsgemäßen Membran umfasst wird, beträgt vorzugsweise höchstens 2 mg/cm^2 , insbesondere höchstens 1 mg/cm^2 , ganz besonders bevorzugt höchstens $0,5 \text{ mg/cm}^2$. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung weist eine Seite einer Membran einen höheren Metallgehalt auf als die gegenüberliegende Seite der Membran. Vorzugsweise ist der Metallgehalt der einen Seite mindestens doppelt so hoch wie der Metallgehalt der gegenüberliegenden Seite.

In einer Variante der vorliegenden Erfindung kann die Membranbildung anstelle auf einem Träger auch direkt auf der Elektrode erfolgen. Die Behandlung gemäß Schritt C) kann hierdurch entsprechend verkürzt werden oder aber die Menge an Starterlösung reduziert werden, da die Membran nicht mehr selbsttragend sein muß. Auch eine solche Membran, respektive eine Elektrode die mit einer solchen erfindungsgemäßen Polymermembran beschichtet ist, ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Weiterhin ist es auch möglich die Polymerisation der vinylhaltigen Phosphonsäure in der laminierten Membran-Elektroden-Einheit durchzuführen. Hierzu wird die Lösung auf die Elektrode aufgebracht und mit der zweiten, ggf. ebenfalls beschichteten Elektrode zusammengebracht und verpresst. Anschließend wird die Polymerisation in der laminierten Membran-Elektroden-Einheit wie vorstehend beschrieben durchgeführt.

Die Beschichtung hat eine Dicke zwischen 2 und 500 μm , vorzugsweise zwischen 5 und 300 μm , insbesondere zwischen 10 und 200 μm hat. Dies ermöglicht den Einsatz in sogenannten Mikro-Brennstoffzellen, insbesondere in DMBZ-Mikrobrennstoffzellen.

Eine derartig beschichtete Elektrode kann in einer Membran-Elektroden-Einheit, die gegebenenfalls mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist, eingebaut werden.

In einer weiteren Variante kann auf die erfindungsgemäße Membran eine katalytisch aktive Schicht aufgebracht werden und diese mit einer Gasdiffusionslage verbunden werden. Hierzu wird gemäß den Schritten A) bis C) eine Membran gebildet und der Katalysator aufgebracht. In einer Variante kann der Katalysator vor oder zusammen mit der Starterlösung aufgebracht werden. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Darüber hinaus kann die Bildung der Membran gemäß den Schritten A) B) und C) auch auf einem Träger oder einer Trägerfolie erfolgen, die bereits den Katalysator aufweist. Nach Entfernen des Trägers bzw. der Trägerfolie befindet sich der Katalysator auf der erfindungsgemäßen Membran. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran ggf. in Kombination mit einer weiteren Polymermembran auf Basis von Polyazolen oder einer Polymerblendmembran enthält.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils werden die Polymermembranen vorzugsweise in Brennstoffzellen verwendet.

Versuchsbeispiele:

Beispiel 1: Verfahren zur Herstellung einer PBI-VPA Mischung

Ein Polybenzimidazol (PBI) Polymer mit einer inhärenten Viskosität von 0,8 dl/g wird wie in DE 10052237.8 beschrieben in Dimethylacetamid gelöst, so dass eine 16% PBI-DMAc Lösung entsteht. Das PBI Polymere wird dann aus dieser Lösung unter starkem Rühren und unter Zugabe von Wasser ausgefällt und über einem

Glasfiltertiegel abfiltriert. Das so erhaltene feuchte Polymer wird anschliessend über 16h bei 50°C in einer Kristallisationsschale behandelt, so dass die Restfeuchte 86% beträgt. 270 g des so erhaltenen PBI Polymeren werden anschliessend in einem Planschliffkolben vorgelegt. Dazu werden 720 g an Vinylphosphonsäure (97%) erhältlich von der Firma Clariant zugegeben. Durch langsames Rühren bei 175°C während 4h wird eine Mischung hergestellt.

Beispiel 2: Verfahren zur Herstellung einer Membran

Die Mischung gemäss Beispiel 1 wird bei 150°C auf einen Träger aus Polyethylenterephthalat gerakelt und es wird eine nicht selbsttragende Membran erhalten. Diese nicht selbsttragende Membran wird in eine Lösung während 20h bei Raumtemperatur eingelegt bestehend aus 1,25 g einer wässrigen Lösung enthaltend 5% 2,2' Azo-bis-(isobuttersäureamidin)hydrochlorid, 50 g Vinylphosphonsäure (97%) erhältlich von der Firma Clariant und 0,356 g N,N'-Methylenbisacrylamid. Anschliessend wird die Membran während 3h bei 130°C behandelt. Die so erhaltene Membran weist eine Dicke von 180 µm auf. Die Leitfähigkeitsergebnisse einer solchen Membran gemessen mittels Impedanzspektroskopie sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die mechanischen Eigenschaften (E-Modul, Härte HU und Kriechen Cr) wurden nach der thermischen Behandlung mittels Mikrohärtemessung bestimmt. Dazu wird die Membran mit einem Vickersdiamant innerhalb von 20 s sukzessive bis zu einer Kraft von 3 mN belastet und die Eindringtiefe bestimmt. In der Folge wird die Kraft während 5 s konstant bei 3 mN gehalten und das Kriechen aus der Eindringtiefe berechnet. Die Eigenschaften dieser Membranen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 1: Leitfähigkeit einer PBI-VPA Membran hergestellt aus einer PBI-VPA Lösung

T [°C]	25	40	60	80	100	120	140	160
Spezif. Leitfähigkeit [mS/cm]	8,1	4,9	6,6	10,3	17,3	24,4	29,9	31,8

Beispiele 3: Herstellung einer Membran durch Bestrahlung

Die Mischung gemäss Beispiel 1 wird bei 150°C auf einen Träger aus Polyethylenterephthalat gerakelt und es wird eine nicht selbsttragende Membran erhalten. Diese nicht selbsttragende Membran wird mittels Elektronenbestrahlung und einer Strahlungs-dosis von 33kGy behandelt. An der so erhaltenen Membran wird

die Leitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie bestimmt. Die mechanischen Eigenschaften (E-Modul, Härte HU und Kriechen Cr) dieser bestrahlten Membranen wurden mittels Mikrohärtemessung bestimmt. Die Eigenschaften dieser Membran sind in Tabelle zusammengefasst und mit einer unbestrahlten Membran aus Beispiel 2 verglichen.

Beispiel 4

Das Beispiel 3 wurde im wesentlichen wiederholt, wobei jedoch die Behandlung mit einer Strahlendosis von 66 kGy durchgeführt wurde. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Beispiel 5

Das Beispiel 3 wurde im wesentlichen wiederholt, wobei jedoch die Behandlung mit einer Strahlendosis von 99 kGy durchgeführt wurde. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Eigenschaften von PBI-VPA Membranen hergestellt aus einer PBI-VPA Lösung

Probe	Bestrahlungs- dosis [kGy]	Leitfähigkeit @ 160°C [mS/cm]	E-Modul [MPa]	HU [Mpa]	Cr [%]
Bsp. 2	0	31,8	1	0,05	2
Bsp. 3	33	19,1	92	1,2	7,6
Bsp. 4	66	11,9	10,2	0,38	4,5
Bsp. 5	99	9,5	6,2	0,27	3,9

Beispiel 6: Herstellung einer PBI-VPA Membran mit Vernetzer

Die Mischung gemäss Beispiel 1 wird bei 150°C auf einen Träger aus Polyethylenterephthalat gerakelt und es wird eine nicht selbsttragende Membran erhalten. Diese nicht selbsttragende Membran wird in eine Lösung während 20h bei Raumtemperatur eingelegt bestehend aus 50 g Vinylphosphonsäure (97%) erhältlich von der Firma Clariant und 1,4g N,N'-Methylenbisacrylamid. Anschliessend wird die Membran mittels Elektronenbestrahlung und einer Strahlungsdosis von 33kGy behandelt. An der so erhaltenen Membran wird die Leitfähigkeit mittels

Impedanzspektroskopie bestimmt. Die mechanischen Eigenschaften dieser bestrahlten Membranen wurden mittels Mikrohärtemessung bestimmt. Die Eigenschaften dieser Membranen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

5 Beispiel 7

Das Beispiel 6 wurde im wesentlichen wiederholt, wobei jedoch die Behandlung mit einer Strahlendosis von 66 kGy durchgeführt wurde. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

10 Beispiel 8

Das Beispiel 6 wurde im wesentlichen wiederholt, wobei jedoch die Behandlung mit einer Strahlendosis von 99 kGy durchgeführt wurde. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

15 Tabelle 3: Eigenschaften von bestrahlten PBI-VPA Membranen hergestellt aus einer PBI-VPA Lösung

Probe	Bestrahlungs- dosis [kGy]	Leitfähigkeit @ 160°C [mS/cm]	E-Modul [MPa]	HU [MPa]	Cr [%]
Bsp. 6	33	16,6	13,4	0,4	6,1
Bsp. 7	66	10,2	10,9	0,46	5,3
Bsp. 8	99	4,1	5,8	0,26	7,3

Beispiel 9: Verfahren zur Herstellung einer VPA-PBI-Lösung

20 100g eines Polybenzimidazol Polymer mit einer inhärenten Viskosität von 1,0 dl/g wird 4h bei 160°C in 250 ml einer 89% Phosphorsäure behandelt. Die überschüssige Säure wird anschliessend über eine Filternutsche abgesaugt und 3 mal mit Wasser gewaschen. Das so erhaltene Polymer wird anschliessend 2 mal mit 100 ml einer 10%-igen Ammoniumhydroxid (NH₄OH) Lösung neutralisiert und abschliessend 2
25 mal mit destilliertem Wasser behandelt. Anschliessend wird das Polymer bei 160°C während einer 1h behandelt, so dass die Restfeuchte 8% beträgt.

Zu 65g des so vorbehandelten PBI Polymeren werden dann 600 g Vinylphosphonsäure (97%) erhältlich von der Firma Clariant gegeben. Unter leichtem Rühren entsteht nach 4h bei 150°C eine homogene Lösung.

Beispiel 10:

Aus dieser Lösung aus Beispiel 9 wird bei 150°C eine nicht selbsttragende Membran gerakelt.

Diese nicht selbsttragende Membran wird mittels Elektronenbestrahlung und einer Strahlendosis von 33 kGy behandelt. An der so erhaltenen Membran wird die Leitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie bestimmt. Die mechanischen Eigenschaften dieser bestrahlten Membranen wurden mittels Mikrohärtemessung bestimmt. Die Eigenschaften dieser Membranen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Beispiel 11

Das Beispiel 10 wurde im wesentlichen wiederholt, wobei jedoch die Behandlung mit einer Strahlendosis von 66 kGy durchgeführt wurde. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Beispiel 12

Das Beispiel 10 wurde im wesentlichen wiederholt, wobei jedoch die Behandlung mit einer Strahlendosis von 99 kGy durchgeführt wurde. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Beispiel 13

Das Beispiel 10 wurde im wesentlichen wiederholt, wobei jedoch die Behandlung mit einer Strahlendosis von 198 kGy durchgeführt wurde. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Eigenschaften von bestrahlten PBI-VPA Membranen hergestellt aus einer PBI-VPA Lösung

Bei- spiel	Bestrahlungs- dosis [kGy]	Leitfähigkeit @ 80°C [mS/cm]	Leitfähigkeit @ 160°C [mS/cm]	E-Modul [MPa]	HU [MPa]	Cr [%]
10	33	4,1	13,4	23	1	4,4
11	66	2,7	8,3	29	1,6	4,1
12	99	1,6	5,7	33	1,6	3,1
13	198	0,75	0,9	193	7,4	4,1

Zur Bestimmung des Gehaltes an auswaschbarer Säure werden die bestrahlten Membranen gemäß den Beispielen 10 bis 12 in einem ersten Schritt bei Raumtemperatur in Wasser gegeben, während 10 Minuten gerührt und die freigesetzte Säure nach Entnahme der Membran mittels Titration aus dem Verbrauch mit 0,1 molarer Natronlauge bis zum zweiten Titrationspunkt bestimmt. In einem zweiten Schritt wird die Membranprobe in einem Becherglas mit kochendem Wasser während 30 Minuten behandelt. Die so freigesetzte Säure wird wieder mittels Titration aus dem Verbrauch mit 0,1 molarer Natronlauge bis zum zweiten Titrationspunkt bestimmt. In einem dritten Schritt wird die so vorbehandelte Membran nochmals während 30 Minuten mit kochendem Wasser behandelt und die so freigesetzte Säure wird wieder mittels Titration bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargelegt.

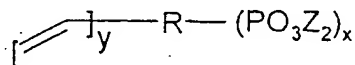
Wird diese Prozedur mit einer unbestrahlten Membran durchgeführt, so beträgt der Verbrauch an 0,1 molarer Natronlauge bis zum zweiten Endpunkt beim ersten Schritt 54,5 ml, beim zweiten Schritt weniger als 2 ml und im dritten Schritt weniger als 0,2 ml.

Tabelle 5: Ergebnisse des Säurerückhaltes mittels Titration

Beispiel	Bestrahlungs- dosis [kGy]	Dicke [µm]	V(0,1 M NaOH) nach 1. Schritt [ml]	V(0,1 M NaOH) nach 2. Schritt [ml]	V(0,1 M NaOH) nach 3. Schritt [ml]
10	33	345	44,5	0,2	0,05
11	66	374	46	0,9	0,05
12	99	324	35,2	1,2	0,14

Patentansprüche:

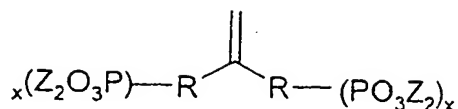
1. Protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyvinylphosphonsäure erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
 - A) Mischen eines Polymeren mit Vinylhaltiger Phosphonsäure,
 - B) Bildung eines flächigen Gebildes unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger
 - C) Polymerisation der in dem flächigen Gebilde gemäß Schritt B) vorhandenen Vinylhaltigen Phosphonsäure.
2. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem in Schritt A) eingesetzten Polymeren um hochtemperaturstabile Polymere, die mindestens ein Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatom in einer oder in unterschiedlichen Wiederholungseinheit enthalten, handelt.
3. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrerer Polyazole und/oder Polysulfone in Schritt A) eingesetzt werden.
4. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt A) hergestellte Mischung Verbindungen der Formel



worin

- R, eine Bindung, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet
- y eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

und/oder der Formel

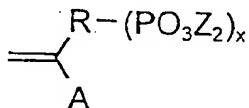


worin

R eine Bindung, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,

Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet, und/oder der Formel



worin

A eine Gruppe der Formeln COOR², CN, CONR²₂, OR² und/oder R² darstellt, worin R² Wasserstoff, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können

R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise Ethylenoxygruppe oder zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,

Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet, enthält.

5. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt A) hergestellte Mischung zur Vernetzung befähigte Monomere enthält.

6. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation gemäß Schritt C) durch eine Substanz bewirkt wird, die zur Bildung von Radikalen befähigt ist.
- 5 7. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation gemäß Schritt C) durch Bestrahlung mit IR- bzw. NIR-Licht, UV-Licht, β -, γ - und/oder Elektronen Strahlen erfolgt.
8. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran eine
10 Eigenleitfähigkeit von mindestens 0,001 S/cm aufweist.
9. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran zwischen 0,5 und 97 Gew.-% des Polymeren und zwischen 99,5 und 3 Gew.-% Polyvinylphosphonsäure enthält.
- 15 10. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran eine Schicht enthaltend eine katalytisch aktive Komponente aufweist.
11. Mischung enthaltend Vinylhaltige Phosphonsäure definiert in Anspruch 4 und
20 mindestens ein Polymer das eine Löslichkeit von mindestens 1 Gew.-% in der Vinylhaltige Phosphonsäure aufweist.
12. Mischung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer
25 mindestens ein Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatom in einer oder in unterschiedlichen Wiederholungseinheiten enthält.
13. Mischung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung
mindestens ein zur Vernetzung befähigtes Monomer enthält.
- 30 14. Mischung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung mindestens einen Starter enthält der zur Bildung von Radikalen befähigt ist.
15. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Membran gemäß
einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.
- 35 16. Brennstoffzelle enthaltend eine oder mehrere Membran-Elektroden-Einheiten gemäß Anspruch 15 und/oder eine oder mehrere Membranen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat Aktenzeichen

PCT/EP 03/02398

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01M8/10 C08J5/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M C08J C25B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 224 908 A (EDUARD DUCH ET AL) 21. Dezember 1965 (1965-12-21)	1,2,4,6, 7,9,11, 12,14
Y	Spalte 1, Zeile 18 - Zeile 70 Spalte 2, Zeile 10 - Zeile 31 Spalte 2, Zeile 65 - Spalte 3, Zeile 65 Ansprüche 1-3; Beispiel 1 --- -/--	3,5,8, 10,13, 15,16

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Juni 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/06/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Götz, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat

Aktenzeichen

PCT/EP 03/02398

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 6 248 469 B1 (FORMATO RICHARD M ET AL) 19. Juni 2001 (2001-06-19) Spalte 6, Zeile 51 - Zeile 56 Spalte 7, Zeile 1 - Zeile 9 Spalte 7, Zeile 18 - Zeile 59 Spalte 8, Zeile 13 - Zeile 18 Spalte 8, Zeile 29 - Zeile 34 Spalte 9, Zeile 3 - Zeile 13 Spalte 12, Zeile 63 - Spalte 13, Zeile 3 Spalte 13, Zeile 43 - Zeile 48 Spalte 14, Zeile 26 - Zeile 41 Spalte 14, Zeile 66 - Spalte 15, Zeile 12 Spalte 16, Zeile 38 - Zeile 65 Spalte 17, Zeile 22 - Zeile 27 Spalte 17, Zeile 46 - Zeile 50 Tabellen 4-7 Ansprüche 1-9, 12-17, 26, 33-35 ---	3,5,8, 10,13, 15,16
A	US 3 293 088 A (ERNST WAGNER ET AL) 20. Dezember 1966 (1966-12-20) *komplettes Dokument* ---	1-16
A	EP 0 846 733 A (DAIMLER BENZ AG) 10. Juni 1998 (1998-06-10) *komplettes Dokument* -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat

Aktenzeichen

PCT/EP 03/02398

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3224908	A	21-12-1965	DE 1182926 B	03-12-1964
			CH 471879 A	30-04-1969
			DK 108116 C	04-09-1967
			FR 80283 E	05-04-1963
			GB 954566 A	08-04-1964
			LU 40515 A1	17-10-1961
			NL 268724 A	
SE 303955 B	09-09-1968			
<hr/>				
US 6248469	B1	19-06-2001	AU 2341500 A	01-05-2000
			CA 2342237 A1	20-04-2000
			EP 1116292 A2	18-07-2001
			WO 0022684 A2	20-04-2000
			US 2002045085 A1	18-04-2002
			AU 2142400 A	15-05-2000
			AU 9210198 A	16-03-1999
			CA 2300934 A1	04-03-1999
			CA 2342221 A1	04-05-2000
			EP 1021296 A1	26-07-2000
			EP 1115769 A1	18-07-2001
			JP 2001514431 T	11-09-2001
			JP 2003503510 T	28-01-2003
			WO 0024796 A1	04-05-2000
			WO 9910165 A1	04-03-1999
<hr/>				
US 3293088	A	20-12-1966	DE 1184588 B	31-12-1964
			DE 1188411 B	04-03-1965
			CH 419401 A	31-08-1966
			FR 1280107 A	29-12-1961
			GB 935955 A	
			LU 39344 A1	27-12-1960
			NL 128296 C	
NL 257772 A				
<hr/>				
EP 0846733	A	10-06-1998	DE 19650478 A1	10-06-1998
			EP 0846733 A2	10-06-1998